

## 핵융합로 증식재용 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분말 합성

박지연, 문영태, 김원주, 오석진, 김영석, 국일현  
한국원자력연구소

### 요 약

핵융합로 증식재용  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분말을 자발착화 연소반응법을 적용하여 합성하였다. LiAlO<sub>2</sub> 분말을 합성하는데 이 방법을 적용하면 다른 분말 합성법과 달리 짧은 시간 내에 미세한  $\gamma$  상을 쉽게 형성할 수 있었다. 최적의  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분말을 합성하려면 구연산과 우레아의 혼합연료가 가장 적절하다고 판단되며, 이 연료로 합성된  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분말을 24 시간 불분쇄하면 비표면적 값이 15.8 m<sup>2</sup>/g 인 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

### 1. 서론

삼중수소의 방출거동, 연소도에 따른 열물리적 성질의 변화, 베릴륨 multiplier와의 양립성, 연소도에 따른 상변화, 운전온도 등을 고려하여 Li 계 화합물인 Li<sub>2</sub>O,  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 및 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>가 핵융합로용 증식재로서 연구되고 있다. Li계 화합물들 중에서  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>는 내팽윤성이 우수하고, 용점이 높으며, 물과의 반응성이 낮고, 고밀도재에 대해 우수한 조사 거동을 나타내기 때문에 가장 적합한 후보재의 하나로 고려되고 있다. LiAlO<sub>2</sub>는 저온상인  $\alpha$ ,  $\beta$ 상과 고온 안정상인  $\gamma$  상이 존재하지만 삼중수소 증식재로서는  $\gamma$  상이 가장 좋은 특성을 나타내기 때문에  $\gamma$  상의 형성이 요구된다. 또한 리튬과 알루미늄의 화학양론성이 조절되어야 하며, 생성된 삼중수소와 헬륨이 증식재를 통해 쉽게 발산될 수 있도록 입자의 크기가 미세하고 (1  $\mu$ m 이하) 균일해야 하며, 기공도가 약 20% 인 다공성 구조이어야 한다[1].

이러한 특성을 지닌  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 증식재를 얻기 위해서는 출발물질인  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분말의 준비가 매우 중요하다. 최근까지 LiAlO<sub>2</sub> 분말을 합성하는 방법으로는 고상반응법[2,3], 금속 알루미늄 가수분해법[4], 과산화수소 용해법 [5], 수화반응법 [6] 등이 보고 되고

있다. 이 방법들은 입자크기를 미세하게 조절하는데는 많은 성과가 있었으나, 화학양론성의 조절과 원하는 상의 형성이 어려우며, 공정이 복잡하고 긴 시간이 필요하다. 또한 고온에서 장시간 하소를 하기 때문에 입자성장과 응집을 유발하여 비표면적을 감소시키므로 성형성과 소결성이 좋지 않은 분말이 형성되는 문제점이 있다. 이들을 해결할 수 있는 방안의 하나로 본 연구에서는 자발착화 연소반응법을 적용하여  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 분말을 합성하였다. 자발착화 연소반응법은 금속 질산염의 금속이온이 연료의 아민기(amine group)나 카르복시산기(carboxylic group)와 착화합물(complex)을 형성하여, 일정 온도 이상으로 가열되면 산화 반응에 의한 발열 반응이 발생한다는 원리를 이용하여 산화물 분말을 합성할 수 있는 방법으로써 별도의 하소공정이 없이 쉽게 원하는 결정상을 얻을 수 있고, 정확한 화학양론성과 원하는 상을 쉽게 얻을 수 있으며, 고온 연소에 의해 고순도의 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.

## 2. 실험방법

리튬질산염(LiNO<sub>3</sub>)과 알루미늄 질산염 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)을 출발물질로 하고, 카르복시산기와 아민기의 구성이 다른 세가지 연료인 글라이신 (glycine), 우레아(urea) 및 구연산(citric Acid)을 연료로 사용하여 산화물 분말을 합성하였다. 출발염과 연료는 완전산화가 일어날 수 있는 조건으로 칭량하여 증류수에 완전히 용해한 후 교반하면서 열판 위에서 가열하였다. 가열을 통해 물이 완전히 제거되고 출발염과 연료의 혼합물이 건조되어 착화온도 (ignition temperature)에 도달하면 자발착화 연소반응이 일어나서 분말이 형성된다. 합성된 분말의 열적거동 및 상분석을 위하여 TGA 및 XRD 분석을 행하였으며, BET법으로 분말의 비표면적을 측정하였다. 입자의 형상은 주사전자현미경을 통해 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### (가) 리튬 질산염의 자발착화 연소반응 양상

Li 금속과 연료와의 반응양상을 살펴보기 위하여 표 1에 제시한 바와 같이 리튬 질산염을 출발물질로 하고 구연산, 우레아, 글라이신을 연료로 사용하여 분말을 합성하였다. 구연산과 글라이신을 사용한 경우에는 자발착화 연소반응이 발생하였으나 우레아로는

전혀 반응이 발생하지 않았다. 이는 카르복시산기가 있어야 알칼리 금속인 리튬이 착화합물을 형성하여 반응이 일어날 수 있음을 의미한다. 구연산과 글라이신을 연료로 한 경우에는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  와 ( $\text{LiNO}_3$  + 미량의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  결정상)이 각각 형성되었으며, 자발착화 연소반응이 일어나지 않은 우레아를 연료로 한 경우에는 ( $\text{LiNO}_3$  + 미량의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  결정상)이 형성되었다. 따라서 가정 적합한 연료로는 단일상을 형성한 카르복시산기만을 지닌 구연산이라 판단된다.

#### (나) 알루미늄 질산염의 자발착화 연소반응 양상

리튬 질산염과 마찬가지로 알루미늄 분말의 합성에 있어서 반응양상에 미치는 연료의 영향을 살펴 보기 위해 자발착화 연소반응 실험을 행하였으며, 그 실험조건은 표 2에 나타난 바와 같다.

아민기가 존재하는 글라이신과 우레아를 연료로 사용하면 자발착화 연소반응이 발생하였으나, 구연산의 경우에는 반응이 전혀 발생하지 않았으며, 글라이신을 연료로 사용하면 불꽃을 볼 수 있을 정도로 반응온도가 높았음에도 불구하고 결정상이 전혀 형성되지 않았다. 그러나, 우레아의 경우에는  $\alpha$ -alumina 결정상이 잘 형성되는 경우와 형성되지 않는 경우가 있었지만, 반응조건을 조절하여 아민기가 암모니아로 분해되기 이전에 연소를 시켜주므로 가장 적합한 연료로 이용할 수 있다.

#### (다) $\text{LiAlO}_2$ 분말의 합성 및 자발착화 연소반응 양상

앞의 리튬 질산염과 알루미늄질산염을 각각 사용한 자발착화 연소반응에 의한 산화물 분말합성 결과를 고려하여 보면 리튬은 카르복시산기만 존재하는 구연산과 알루미늄은 아민기만 존재하는 우레아와 반응이 가장 잘 일어남을 알 수 있었다. 따라서 리튬과 알루미늄으로 구성된 화합물인  $\text{LiAlO}_2$  분말은 두 경우의 혼합양상을 나타내리라 예측되며, 또한 구연산이나 우레아를 각각 사용하는 경우보다는 두 연료를 섞은 혼합연료나 두 기를 모두 지닌 글라이신을 연료로 이용하는 경우  $\text{LiAlO}_2$  분말을 합성하는데 더 효과적이라고 판단된다. 이 반응양상들을 살펴보기 위하여 표 3에 나타난 바와 같은 조건으로 연소실험을 행하였다. 각 경우에 대해 금속이온이 연료의 아민기나 카르복시산기와 착화합물을 형성하기 때문에 자발착화 연소반응은 발생하지만 연소반응 양상은 크게 달랐다. 우레아나 우레아/구연산의 혼합연료를 사용한 경우에는 강한 발열반응이 발생하였고  $\gamma$

-LiAlO<sub>2</sub> 결정상이 잘 형성되었다. 글라이신은 연소반응온도가 낮아 β 상이 형성되므로 γ-LiAlO<sub>2</sub> 분말 합성에는 좋은 연료가 되지 못하였다. 그리고, 구연산의 경우에는 불꽃조차 발생하지 않았다. 한편 우레아/구연산 혼합연료를 사용하거나 글라이신을 사용하여 얻어진 분말을 TGA 분석한 결과에 의하면 무게 감량이 1% 미만으로 미반응물이 거의 없음을 알 수 있었지만 우레아를 사용하여 얻어진 분말은 약 15%이상의 무게감량이 발생하는 점으로 미루어 보아 형성된 분말에 많은양의 미반응물이 존재함을 예상할 수 있다.

혼합연료로 부터 얻어진 분말을 24시간 불 분쇄한 후의 분말의 미세구조는 그림 1과 같으며, BET법으로 측정된 이 분말의 비표면적 값은 15.8 cm<sup>2</sup>/g 이었다.

#### 4. 결론

- 1) 리튬 질산염은 구연산이 자발착화 연소반응을 위한 연료로 적합하였으며, 산화리튬이 아닌 리튬탄산염이 형성되었다.
- 2) 알루미늄 질산염은 우레아가 자발착화 연소반응을 위한 연료로 적합하였으며, α 상 알루미늄이 합성되었다.
- 3) LiAlO<sub>2</sub> 는 자발착화 연소반응법을 적용하면 쉽게 γ 상을 얻을 수 있었으며, 가장 적합한 연료는 구연산/우레아의 혼합연료이었다. 혼합연료로 부터 얻어진 분말을 24시간 불 분쇄하였을 때 비표면적 값은 15.8 cm<sup>2</sup>/g 이었다.

#### 5. 참고문헌

1. C.E.Johnson, "Ceramic Breeder Materials"; pp. 3029 in Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Science Publishers B. V., 1991.
2. P. Kennedy, R. Conrad, H. Kwast, and E. Bramns, "Exotic Development of Ceramic Tritium Breeding Materials," Annual Progress Report, Report No. BLG-593, 1985.
3. Mme F. Botter, F. Lefevre, B. Rasneur, Mme M. Trotabas, and E. Roth, "Effect of Radiation on Lithium Aluminate Samples Properties," Report No. CEA-CONF-8411.
4. S.I. Hirano, T. Hayashi, and T. Kageyama, "Synthesis of LiAlO<sub>2</sub> Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxide," J. Am. Ceram. Soc., 70[3] 171-74 (1987).
5. T.C.Frianeza-Kullberg, US Pat. 5217702(1993)
6. K.Higashiyama, S.Yoshioka, T.Murakami, and S.Ito, EP 336,322 (1989)

Table 1. Reactant Composition and Synthesized Phases of Lithium Nitrate by Combustion Assisted Process.

| Reactant composition of the combustion reaction |                     | Reactivity     | Product   |
|---|---------------------|----------------|---|
| Oxidant   | Fuel                |                |   |
| Lithium nitrate (1M)                            | Citric acid (5/18M) | Very explosive | Crystalline $\text{Li}_2\text{CO}_3$                      |
| Lithium nitrate (1M)                            | Glycine (5/9M)      | Very explosive | Crystalline $\text{LiNO}_3$<br>+ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ |
| Lithium nitrate (1M)                            | Urea (5/6M)         | No reaction    | Crystalline $\text{LiNO}_3$<br>+ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ |

Table 2. Reactant Composition and Synthesized Phases of Aluminium Nitrate by Combustion Assisted Process.

| Reactant composition of the combustion reaction |                    | Reactivity                             | Product                        |
|---|--------------------|--|--------------------------------|
| Oxidant   | Fuel               |  |                                |
| Aluminum nitrate (1M)                           | Citric acid (5/6M) | No reaction                            | Amorphous                      |
| Aluminum nitrate (1M)                           | Glycine (5/3M)     | Weak reaction                          | Amorphous                      |
| Aluminum nitrate (1M)                           | Urea (5/2M)        | Strong reaction<br>(formation of form) | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
|   |                    | No reaction                            | Amorphous                      |

Table 3. Fuel Composition and Synthesized Phases of  $\text{LiAlO}_2$  Powders by Combustion Assisted Process.

| Composition of the combustion mixture         |   | State of reaction                      | Products                              |
|---|---|--|---------------------------------------|
| Oxidants                                      | Fuels                                   |  |                                       |
| Aluminum nitrate (1M)<br>Lithium nitrate (1M) | Citric acid<br>(10/9M)                  | Very weak reaction                     | $\beta\text{-LiAlO}_2$ +<br>Amorphous |
| Aluminum nitrate (1M)<br>Lithium nitrate (1M) | Glycine<br>(20/9M)                      | Weak reaction                          | $\beta\text{-LiAlO}_2$ +<br>Amorphous |
| Aluminum nitrate (1M)<br>Lithium nitrate (1M) | Urea (10/3M)                            | Strong reaction<br>(formation of form) | $\gamma\text{-LiAlO}_2$<br>+Amorphous |
|   |   | No reaction                            | Amorphous                             |
| Aluminum nitrate (1M)<br>Lithium nitrate (1M) | Urea (5/2M) +<br>Citric acid<br>(5/18M) | Very strong reaction                   | $\gamma\text{-LiAlO}_2$               |



Fig. 1. Scanning Electron Micrograph of Ball-milled  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  Powder Synthesized by Combustion Assisted Process with Mixed Fuel.