

핵융합로 증식재용 Li계 산화물 분말 합성

박지연, 정충환, 오석진, 김영석, 국일현
한국원자력연구소

요 약

핵융합로 증식재용 γ -LiAlO₂, Li₂ZrO₃, Li₂TiO₃ 분말을 자발착화 연소반응법으로 합성하였다. LiAlO₂와 달리 Li₂ZrO₃와 Li₂TiO₃는 가열하는 동안 침전물이 생겼지만 카르복실산 기만을 지닌 구연산과 아민기만을 지닌 우레아를 화학정량의 조성으로 혼합한 연료로 쉽게 분말을 합성할 수 있었다. LiAlO₂나 Li₂TiO₃ 분말은 별도의 하소 공정이 필요없이 원하는 결정상이 형성되었으며, Li₂ZrO₃ 분말은 Li이 과량인 상이 형성되므로 1100°C에서 하소하여 원하는 상을 얻었다. 합성된 Li계 산화물 분말은 비표면적 10~17 m²/g으로 약 150 nm정도의 입자크기를 갖는 미세한 입자이었다.

1. 서론

리튬은 고속중성자 에너지 분포 하에서 충분한 양의 삼중수소를 생산할 수 있는 유일한 물질이며, 가벼운 원소이므로 중성자 차폐성능이 우수하고 고속중성자와 반응하여 또 하나의 중성자를 생산할 수 있는 물질로서 지각과 바닷물 속에 상당량 함유된 풍부한 자원이다[1]. 따라서 중수소와 삼중수소간의 D-T 반응을 통한 핵융합 발전에서 리튬은 핵융합 발전의 연료인 삼중수소를 생산하는 증식재로 이용된다. Li계 화합물로는 산화물, 액체금속, 용융 금속 염의 상태로 각각 제안되고 있으나, 반응성과 증식능력 등을 고려하여 고체 산화물 증식재가 채택되고 있다[2]. Li계 산화물 중에서는 삼중수소의 증식 및 방출 능력, 고온에서의 열물리, 화학, 기계적인 성질과 조사거동 등을 고려하여 Li₂O, γ -LiAlO₂, Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄, 및 Li₂TiO₃가 후보재로 연구되고 있다[3-5]. γ -LiAlO₂는 내팽윤성이 우수하고, 용점이 높으며, 물과의 반응성이 낮고, 고밀도재에 대해 우수한 조사 거동을 나타내기 때문에 가장 적합한 후보재의 하나로 고려되고 있다. LiAlO₂는 저온상인 α , β 상과 고온 안정상인 γ 상이 존재하지만 삼중수소 증식재로서는 γ 상이 가장 좋은 특성을 나타내기 때문에 γ 상의 형성이 요구된다. Li₂ZrO₃는 조사받는 동안 균열이 거의

발생하지 않고 팽윤 저항성도 우수하며, 삼중수소의 방출거동이 우수하여 증식재의 후보재로 거론되고 있다. 최근에는 Li_2TiO_3 가 열전도성이 좋고 구성원소의 활성이 없기 때문에 Li_2ZrO_3 의 대체 후보재로 고려되고 있다[6].

이 삼중수소 증식재들이 우수한 성능을 나타내기 위해서는 리튬과 금속의 조성이 화학양론 비를 맞추도록 조절되어야 하며, 생성된 삼중수소와 헬륨이 증식재를 통해 쉽게 발산될 수 있도록 입자의 크기가 미세하고 ($1\mu\text{m}$ 이하) 균일해야 하며, 기공도가 약 20% 인 다공성 구조이어야 한다[2].

이러한 특성을 지닌 Li계 증식재를 얻기 위해서는 출발물질인 Li계 산화물 분말의 준비가 매우 중요하다. 최근까지 Li계 산화물 분말을 합성하는 방법으로는 고상반응법[7], 금속 알콕사이드 sol-gel 법[8] 등이 보고되고 있으나, 고상반응법은 화학양론성의 조절과 원하는 상의 형성이 어려우며, 또한 고온에서 장시간 하소를 하기 때문에 입자성장과 응집을 유발하여 비표면적을 감소시키므로 성형성과 소결성이 좋지 않은 분말이 형성되는 문제점이 있다. 한편 금속 알콕사이드법은 습식화학법의 하나이므로 조성 조절이나 고순도의 분말을 얻을 수는 있으나 공정이 복잡하고, 출발원료의 가격이 비싼 단점이 있다. 이 문제점들을 해결할 수 있는 방안의 하나로 본 연구에서는 자발착화 연소반응법을 적용하여 Li계 산화물 분말을 합성하였다. 자발착화 연소반응법은 금속 질산염의 금속이온이 연료의 아민기(amine group)나 카르복실산기(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 간단한 공정을 통하여 정확한 화학양론성을 지닌 조성과 원하는 상을 쉽게 얻을 수 있으며, 고온 연소에 의해 고순도의 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다[9].

본 연구에서는 자발착화연소반응법을 이용하여 $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3 분말을 합성하여 그 분말의 특성을 살펴보았다. 최적의 반응 조건을 찾기 위하여 연소반응을 위한 연료의 조성조건을 찾아보았고, 침전물과 하소조건이 분말의 특성에 미치는 영향을 상분석, 미세구조 관찰 및 비표면적을 측정하여 고찰하였다.

2. 실험방법

리튬 질산염(LiNO_3)과 알루미늄 질산염 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 지르코늄 질산염($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 티타늄 질산염 ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)을 각각 출발물질로 하고, 우레아(urea)와 구연산(citric Acid)의 혼합연료를 사용하여 산화물 분말을 합성하였다. 우레아는 알루미늄 이온이나 천이금속 이온과 착염을 형성하는 아민기를 지닌 유기물이고, 구연산은 알칼리 족이나 알칼리 토류족과 착염을 형성하는 카르복실산기를 지닌 유기물이다. 출발염과 연

료는 완전산화가 일어날 수 있는 조건으로 칭량하여 증류수나 혹은 증류수와 알콜의 혼합용액에 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. Li_2ZrO_3 와 Li_2TiO_3 는 LiAlO_2 와 달리 금속염이 용해될 때 구연산과의 반응에 의하여 침전물이 형성되는 특성을 갖고 있다. 따라서 침전물이 연소반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Li_2ZrO_3 를 합성할 때는 침전물을 제어하여 최종 합성분말의 특성을 고찰하였다.

합성된 분말은 X선 회절분석을 통하여 상분석을 하였고, 시차열량분석기 (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 열간 발생할 수 있는 반응을 알아보았으며, BET법으로 분말의 비표면적을 측정하였다. 입자의 형상은 주사전자현미경과 투과전자현미경을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

자발착화연소반응법에 의해 분말을 합성하려면 연소반응이 발생하기 전까지 연료의 기 (group)가 금속 염의 금속이온과 결합하거나 착염을 형성하여 금속 염의 상태를 제어하여야 한다. 일반적으로 알카리 족이나 알카라인 토족의 금속은 카르복실산기를 가진 연료와 결합하고 천이족 금속이나 Al^3 는 아민기를 지닌 연료와 착염을 형성한다고 알려져 있다[9]. 따라서 연료와 결합성질이 서로 다른 알카리족 금속인 Li과 Al (Zr 혹은 Ti)의 두 금속으로 이루어진 LiAlO_2 (Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3)는 카르복실산기만을 지닌 구연산과 아민기만을 지닌 우레아를 적절한 조성으로 혼합하여 연료로 사용하므로 쉽게 분말합성이 가능하리라 생각된다.

Fig. 1은 LiAlO_2 분말 합성시 연료의 조성에 따른 합성분말의 상분석 결과이다. 연료와 금속염이 반응하여 금속의 산화물, H_2O , N_2 , CO_2 가 발생하는 완전반응을 가져오는 우레아와 구연산의 혼합연료 조성을 화학정량이라고 하고, 이 조성을 기준으로 우레아나 구연산의 양을 조절하여 아민기 (혹은 카르복실산기) 과잉 (excess) 및 부족(deficiency) 조성의 혼합연료로 연소반응을 관찰하였다. 구연산만을 사용하면 상이 형성되지 않았으며, 우레아만을 사용한 경우에는 단일 γ 결정상이 형성되었다. 혼합연료에서는 화학정량의 조성을 지닌 연료가 상 형성이 가장 용이하였으며, 구연산이 과량인 경우에는 상의 형성이 어려웠고, 우레아가 과량일 경우에는 상이 형성되었다. 그러나, 합성된 분말을 열중량분석한 결과에 의하면 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하면 무게감량이 거의 없었으나, 우레아만을 연료로 하면 약 15%의 무게 감손이 관찰되었다. 이는 우레아만을 연료로 사용하면 미지의 미반응물이 합성분말에 잔류하고 있음을 예상할 수 있다. 즉 우레아나 구연

산과 같이 하나의 기만을 지닌 연료는 금속과 미결합기가 연소반응에 영향을 미쳐 연소 온도의 감소를 가져온다고 생각된다. 이런 영향을 확인하기 위하여 직접 반응불꽃의 온도를 측정하였다. 반응온도는 화학정량 일 때 가장 높았으며, urea 과량이나 citric acid 과량이면 반응온도가 감소되었다. 즉 과량의 반응기들은 연소시 산화물 형성을 위한 열원을 제공하지 못하고 연료자체가 연소되며 오히려 반응계의 온도를 낮춘다고 판단된다. 합성된 분말과 분쇄된 분말의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 합성된 분말(Fig. 2(A))은 비표면적이 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 미세한 일차입자의 응집체이었으며, 이 응집체는 자발착화연소반응을 하는 동안 발생하는 기체로 인하여 쉽게 분쇄될 수 있는 다공성 조직이었다. 이 응집체를 48시간 불분쇄하면(Fig. 2(B)) 비표면적이 $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 증가되었고, 입자를 구형으로 가정하여 입자크기를 계산하면 약 140 nm 이었다. 분쇄분말은 분무건조 공정을 거치면 Fig. 2(C)와 같은 구형의 이차입자를 얻을 수 있다.

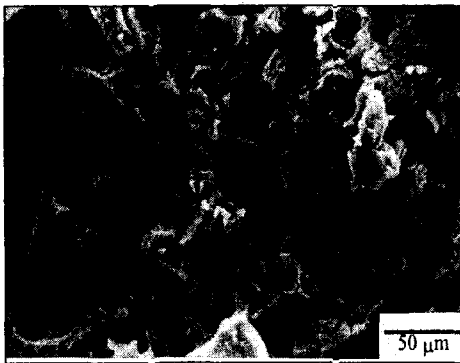
LiAlO_2 분말을 합성할 때와는 달리 Li_2ZrO_3 와 Li_2TiO_3 분말을 자발착화연소반응법으로 합성하면 precursor 용액에 침전물이 생긴다. 이는 지르코늄 질산염과 티타늄 질산염이 구연산과 반응하여 생기는 침전물이며[10], 침전물은 연소온도에 영향을 미치며, 이에 따라 완전연소되어 결정상을 얻는데 어려움이 있게 된다. Fig. 3은 우레아와 구연산을 화학정량의 조성이 되도록 혼합한 연료와 우레아가 과량인 연료를 사용하였을 때 Li_2ZrO_3 분말을 합성한 결과이다. 연료의 조성에 관계없이 Li이 과량인 상이 형성되었지만 1100°C 에서 하소하면 Li_2ZrO_3 의 단일상을 얻을 수 있었다. Li_2TiO_3 분말을 합성할 때도 Li_2ZrO_3 분말을 합성할 때와 비슷하게 침전물이 형성된다. 그러나 Li_2TiO_3 분말은 우레아와 구연산의 화학정량인 조성의 연료를 이용하면 쉽게 상을 형성시킬 수 있다. Fig. 4는 연료의 조성에 따른 Li_2TiO_3 합성분말의 상분석 결과이다. 이렇게 합성된 Li_2ZrO_3 분말과 Li_2TiO_3 분말의 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $13\sim 17 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 미세한 분말이었으며, LiAlO_2 와 마찬가지로 쉽게 분쇄될 수 있는 다공성 입자들이었다.

4. 결론

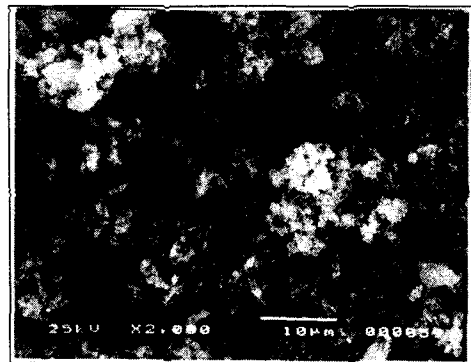
- 1) 연료와 결합성질이 서로 다른 금속인 Li과 Al (Zr 혹은 Ti)의 두 금속으로 이루어진 LiAlO_2 , Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3 는 카르복실산기만을 지닌 구연산과 아민기만을 지닌 우레아를 화학정량의 조성으로 혼합하여 연료로 사용하면 미세한 분말을 쉽게 합성할 수 있다.
- 2) LiAlO_2 나 Li_2TiO_3 분말은 별도의 하소 공정이 필요없이 원하는 결정상이 형성되었으며, Li_2ZrO_3 분말은 Li이 과량인 상이 형성되므로 1100°C 에서 하소하여 원하는 상을 얻었다. 합성된 Li계 산화물 분말은 비표면적 $10\sim 17 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 약 150 nm 정도의 입자크기를 갖는 매우 미세한 입자이었다.

5. 참고문헌

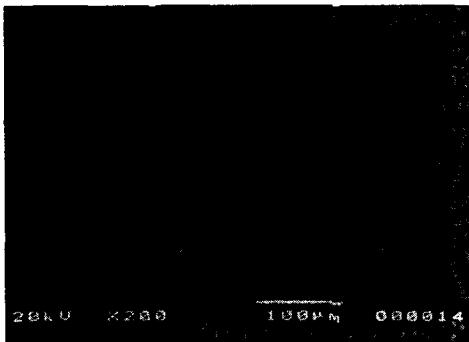
1. 핵융합발전, 강 희동, 원자력강좌 5, 한국원자력산업회의 (1988).
2. T.Kuroda et al., JAERI- M-91-133 (1991)
3. C.E.Johnson, K.R.Kummerer and E.Roth, J. Nucl. Mater., **155/157**, 188-201 (1988)
4. C.E.Johnson, in Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, edited by P.Vincenzini, pp 3029-3039, Elsevier Sci. Pub. (1991).
5. J.P.Kopasz, J.M.Miller and C.E.Johnson, J. Nucl. Mater., **212/215**, 927-931 (1994).
6. J.M.Miller, H.B.Hamilton and J.D.Sullivan, J. Nucl. Mater., **212/215**, 877-880 (1994).
7. P. Kennedy, et al., Annual Progress Report, Report No. BLG-593, 1985.
8. O.Renoult, et al., J. Nucl. Mater., **223**, 126-134 (1995).
9. L.A.Chick, et al., Mater. lett., **10**[1.2] 6 (1990).
10. Z.Zhong and P.K.Gallagher, J. Mater. Res., **10**[4] 945-952 (1995).



(A)



(B)



(C)

Fig. 1. Micrographs of LiAlO_2 powders synthesized by combustion process; (A) as-synthesized, (B) as-milled and (C) as-spray dried.

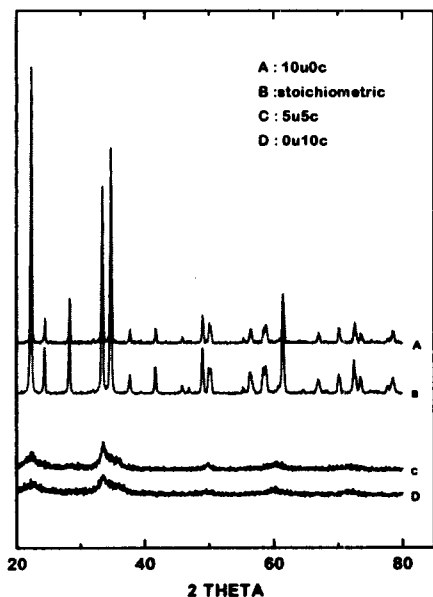


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LiAO_2 powders synthesized by combustion process with different composition of fuels.

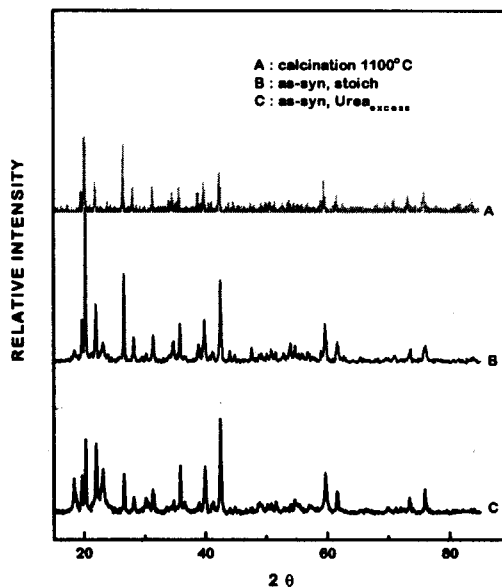


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Li_2ZrO_3 powders synthesized by combustion process.

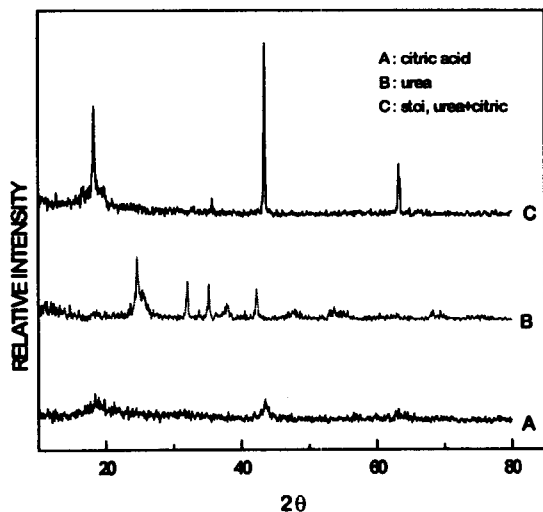


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Li_2TiO_3 powders synthesized by combustion process with different fuels.