

침전연소법에 의한 Li_2ZrO_3 분말 합성

박지연 · 정충환 · 오석진 · 김영석 · 국일현

한국원자력연구소
(1997년 5월 7일 접수)

Synthesis of Li_2ZrO_3 Powder by a Precipitation-Combustion Process

Ji Yeon Park, Choong Hwan Jung, Seok-Jin Oh,
Young Suk Kim and Il Hwan Kuk

Korea Atomic Energy Research Institute
(Received May 7, 1997)

요 약

핵융합로 증식재용 Li_2ZrO_3 분말을 침전연소반응법으로 합성하였다. Li_2ZrO_3 는 전구(precursor)용액에 침전물이 생겼지만 카르복실산기만을 지닌 구연산과 아민기만을 지닌 우레아를 화학정량 조성으로 혼합한 연료로 쉽게 분말을 합성할 수 있었다. 합성된 Li_2ZrO_3 분말은 Li이 과량인 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 Li_4ZrO_4 상도 함께 존재하였지만 1100°C 에서 하소하면 Li 과량 상은 Li_2ZrO_3 상이 되었다. 합성된 분말의 일차입자 크기는 20 nm 이하이었으며, 비표면적은 $10\sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 전구용액에 존재하는 침전물의 크기는 합성분말의 일차입자 크기에 영향을 미쳤다.

ABSTRACT

Li_2ZrO_3 powder which is one of the candidates of breeding materials for the fusion reactor was synthesized by a precipitation-combustion process. Although precipitates from the reaction between zirconium nitrate and citric acid were existed in a precursor solution, Li_2ZrO_3 could easily be obtained by using the mixed fuel of urea and citric acid in stoichiometric composition. The phases of as-synthesized powder consisted of Li_2ZrO_3 and small amounts of $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ and Li_4ZrO_4 . The latter phases disappeared after the calcination at 1100°C for 2 h. The primary particle size and the specific surface area of as-synthesized powders were smaller than 20 nm and $10\sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The primary particle size of the precipitation-combustion synthesized powders was affected by the size of precipitates present in a precursor solution.

Key words : Li_2ZrO_3 , Precipitation-combustion synthesis, Powder preparation, Breeding material

1. 서 론

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 물질이다.¹⁾ 따라서 중수소와 삼중수소간의 D-T 반응을 통한 핵융합 발전에서 리튬은 핵융합 발전의 연료인 삼중수소를 생산하는 증식재로 이용된다. Li계 화합물로는 산화물, 액체금속, 용융 금속 염이 각각 고려되고 있으나, 반응성과 증식능력 등을 고려하여 고체 산화물 증식재가 채택되고 있다.²⁾ Li계 산화물로는 삼중수소의 증식 및 방출 능력, 고온에서의 열물리적, 화학적, 기계적인 성질과 조

사거동 등을 고려하여 Li_2O , $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 , 및 Li_2TiO_3 가 후보재로 연구되고 있다.³⁻⁵⁾ 이 들 중에서 Li_2ZrO_3 는 조사받는 동안 균열이 거의 발생하지 않고 팽윤 저항성도 우수하며, 삼중수소의 방출거동이 우수하여 증식재의 후보재로 거론되고 있다.

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

이러한 특성을 지닌 Li_2ZrO_3 증식재를 얻기 위해서는 출발물질인 Li_2ZrO_3 분말공정이 매우 중요하다. 최근까

지 Li_2ZrO_3 분말을 합성하는 방법으로는 고상 반응법,⁶⁾ 금속 알콕사이드 sol-gel 법⁷⁾ 등이 보고되어 있으나, 고상 반응법은 화학양론성의 조절과 원하는 상의 형성이 어려우며, 또한 고온에서 장시간 하소를 해야 한다. 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 침전연소반응법을 적용하여 Li_2ZrO_3 분말을 합성하였다. 침전연소반응법이란 자발착화 연소반응법과 같은 반응법이나 전구용액을 준비하는 동안 침전물이 생기는 경우를 침전물이 안생기는 경우와 구분하기 위하여 별도로 명명하였다. 침전연소(자발착화연소) 반응법은 금속 질산염의 금속이온이 연료의 아민기(amine group: NH_2)나 카르복실산기(carboxylic group: COOH)와 결합하여, 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.^{8,9)}

본 연구에서는 침전연소반응을 이용하여 Li_2ZrO_3 분말을 합성하여 그 분말의 특성을 살펴보았다. 연소반응을 위한 최적 연료조건을 찾기 위하여 연료종류에 따른 연소반응 양상을 관찰하여 분석하였고, 또한 합성분말의 하소조건에 따른 상변화를 관찰하였다. 한편 분말을 합성하는 동안 지르코늄 질산염과 구연산과의 반응에 의하여 전구용액(precursor solution)에 존재하는 침전물의 크기를 조절하여 이에 따른 연소합성 분말의 입자 크기 변화도 살펴보았다.

2. 실험방법

Junsei Chemical사의 리튬 질산염(LiNO_3)과 고순도 화학사의 지르코늄 질산염($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 출발물질로 침전연소반응법을 이용하여 Li_2ZrO_3 분말을 합성하였다. 침전연소반응을 위한 연료로는 Showa사의 우레아(urea: NH_2CONH_2)와 Syinyo사의 구연산(citric acid: $(\text{COOHCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})$), Junsei Chemical사의 글라이신(glycine: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)을 각각 혹은 혼합하여 사용하였다. 우레아는 친이금속인 지르코늄 이온과 착화합물을 형성하는 아민기를 지닌 유기물이고, 구연산은 알카리족인 리튬 이온과 화합물을 형성하는 카르복실산기를 지닌 유기물이다. 따라서 리튬 질산염은 구연산과 반응하고, 지르코늄 질산염은 우레아와 반응한다고 가정하여 Jain 등이 제안한 방법¹⁰⁾과 같이 질산염과 연료가 반응

하여 금속 산화물, H_2O , N_2 , CO_2 만이 얻어지는 조성이 되도록 연료와 질산염의 조성비율을 맞추었으며, 이를 본 연구에서는 화학정량 조성(stoichiometric composition)이라 하였다. 본 연구에서는 1 mol LiNO_3 에 5/18 mol 구연산을 첨가하였고, 1 mol $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에 5/3 mol 우레아를 첨가하였다. 화학정량이 맞추어진 출발염과 연료를 증류수 혹은 증류수와 알콜의 혼합용매에 용해한 후 휘저으며 가열하였다. 이 용액을 물(혹은 물과 알콜)이 완전히 증발할 때까지 가열하면 출발염과 연료의 혼합물만이 남게 되며, 이를 계속 가열하여 300°C 이상의 착화온도(ignition temperature)에 도달되면 연소반응이 일어나고 산화물 분말이 합성된다.

그러나 Li_2ZrO_3 분말을 합성하기 위하여 금속 질산염과 연료가 용매에 용해될 때 지르코늄 질산염이 구연산과 반응하여 침전물이 형성되며, 이 침전물도 착화연소 반응에 영향을 준다. 따라서 침전물이 연소반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 침전물의 크기를 제어한 별도의 전구용액을 준비하였다. 전구용액의 침전물 크기는 지르코늄 질산염으로부터 열 가수분해(thermal hydrolysis)법^{11,12)}을 이용하여 침전물의 크기와 형상을 조절하고, 이 침전물을 연소반응을 위한 전구용액의 지르코늄 질산염의 출발물질로 이용하였다. 열 가수분해법에 의한 침전물은 1-propanol(1-PrOH)과 증류수의 비가 3:1인 혼합용매에 0.1 M의 지르코늄 질산염을 첨가하고 3시간동안 휘저어주며 혼합한 뒤, 이 용액을 100°C 이상으로 가열하여 준비하였다. 이 침전물은 연료 및 리튬 질산염과 혼합되어도 그 형상을 유지하고 있었으며, 앞의 방법과 마찬가지로 증류수와 1-PrOH의 혼합용매를 증발시킨 뒤 연소반응시켜 분말을 합성하였다.

합성된 분말은 1100°C 까지 하소하며 하소온도에 따른 상변화를 살펴보았으며, 상분석은 X선 회절분석기(RIGAKU)로 2θ가 15~80° 범위에서 4°/min의 주사속도로 하였다. 합성된 분말의 비표면적은 BET법으로 측정하였으며 (Micromeritics ASAP-2400), 입자크기와 형상은 주사전자현미경(JEOL, 20 KeV)과 투과전자현미경(JEOL 2000FX-2, 200 KeV)으로 분말의 미세구조를 관찰하여 수행하였다. 투과전자현미경 관찰을 위한 시편은 에탄올에 합성된 분말을 분산시키고, 이 용액을 카본이 도포된 Cu grid 위에 떨어뜨린 후 건조시켜 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료 영향

침전연소법에 의해 분말을 합성하려면 연소반응이 발생하기 전까지 연료의 기(group)가 금속 염의 금속이온

과 결합하거나 착화합물을 형성하여 금속 염의 상태를 제어하여야 한다. 일반적으로 알카리 족이나 알카리 토족의 금속은 카르복실산기를 가진 연료와 결합하고 천이족 금속은 아민기를 지닌 연료와 착화합물을 형성한다고 알려져 있다.⁹⁾ 따라서 연료와 결합성질이 서로 다른 알카리족 금속인 Li와 Zr의 두 금속으로 이루어진 Li_2ZrO_3 는 카르복실산기만을 지닌 구연산과 아민기만을 지닌 우레아를 적절한 조성으로 혼합하여 연료로 사용하므로 쉽게 분말합성이 가능하다.

알카리 금속인 리튬의 질산염과 연료와의 반응양상을 살펴보기 위하여 카르복실산기만을 지닌 구연산, 아민기만을 지닌 우레아, 그리고 두 기를 모두 지닌 글라이신을 연료로 사용하여 연소반응을 시켰다. 육안으로 관찰하면 구연산과 글라이신을 사용한 경우에는 연소반응이 발생하였으나 우레아는 거의 반응이 발생하지 않았다. 특히 리튬 질산염이 구연산과 반응 시에는 폭발적인 반응이 발생하였다. 즉 알카리 금속인 리튬 질산염은 카르복실산기를 지닌 연료가 필요함을 알 수 있다. 각 연료와 리튬 질산염이 반응하여 생긴 물질의 상분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 구연산과 글라이신을 각각 연료로 하면, 매우 강한 연소반응이 발생하였기 때문에 산화물이 형성되었을 것이라는 예상과는 달리 Li_2CO_3 와 (LiNO_3 +미량의 Li_2CO_3 결정상)이 각각 형성되었으며, 연소반응이 일어나지 않은 우레아를 연료로 한 경우에는 (LiNO_3 +미량의 Li_2CO_3 결정상)이 형성되었다. 리튬 질산염이 구연산과 반응하여 Li_2O 대신에 Li_2CO_3 가 형

성된 것은 Li_2O 의 물질 특성 때문이라 생각된다. Li_2O 분말은 공기 중에 있는 이산화탄소를 쉽게 흡착하는 것으로 알려져 있으며,¹³⁾ Li_2CO_3 를 열분해하여 Li_2O 분말을 합성한 연구결과¹⁴⁾에 따르면 900°C 이상이고 10^{-5} torr인 고온 고진공 하에서도 완전한 분해반응을 위해서는 24시간 정도의 장시간이 요구될 정도로 분해반응이 늦다고 알려져 있다. 따라서 CO_2 가 존재하는 분위기라면 Li_2O 보다는 Li_2CO_3 의 형성이 더 우세하리라 판단된다. 특히 아민기가 없고 카르복실산기만 존재하는 구연산을 연료로 하면 발생하는 가스 중의 이산화탄소 함량이 매우 높아 Li_2CO_3 단일상만이 형성되는 것으로 생각된다. 글라이신을 연료로 한 경우에는 아민기가 공존하기 때문에 다량의 질소가 존재하므로 LiNO_3 가 안정한 상으로 형성되며 미량의 Li_2CO_3 상이 공존하는 것으로 볼 수 있다. 또한 우레아를 연료로 사용한 경우에는 화합물이 형성되지 않으므로, 대다수의 상이 출발원료와 동일한 LiNO_3 상으로 채석출되고, 이와 동시에 물을 제거하기 위해 수용액을 가열할 때 우레아가 분해되면서 이산화탄소가 발생하므로 미량의 Li_2CO_3 가 동시에 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 연료를 구성하는 반응기는 착화합물 형성에 관여할 뿐만 아니라, 생성물의 결정상에도 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

한편 지르코늄 질산염에 대한 연소반응 특성을 살펴보기 위하여 앞선 실험과 같은 세 가지 연료에 대한 전구용액을 준비하여 연소실험을 하였다. Fig. 2는 각 연료와 지르코늄 질산염의 연소반응에 의한 생성물의 X선 회절분석 결과이다. 아민기만을 지닌 우레아와 지르코

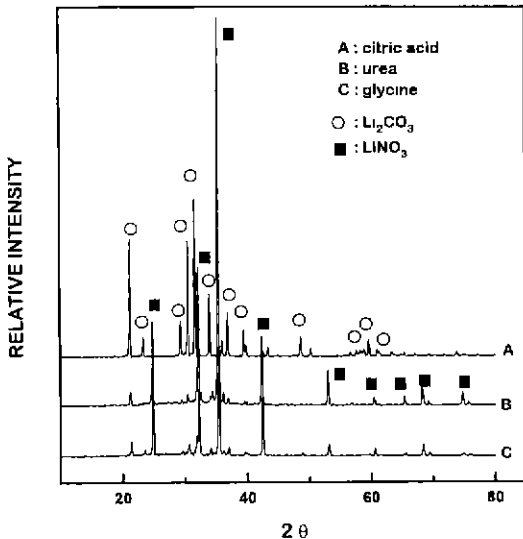


Fig. 1. XRD patterns of the as-synthesized powders prepared by the reaction of lithium nitrate with various fuels

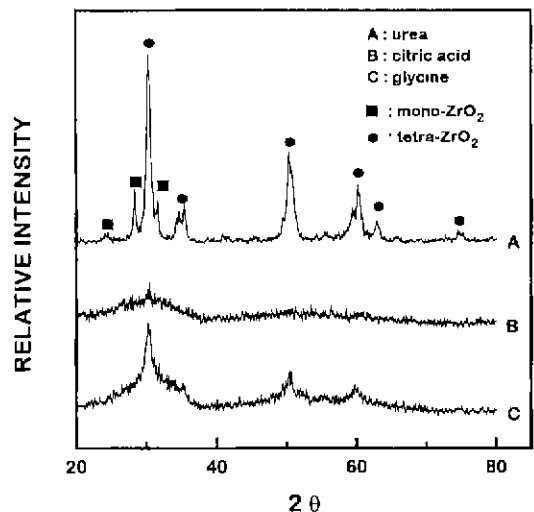


Fig. 2. XRD patterns of the as-synthesized powders prepared by the reaction of zirconium nitrate with various fuels.

늄 질산염이 반응되면 단사정과 정방정 지르코니아가 동시에 관찰되었으며, 글라이신을 연료로 반응시키면 지르코니아의 결정상과 비정질이 공존되었다. 앞의 리튬 질산염의 합성에서 언급했던 바와 같이 글라이신과 우레아를 각각 연료로 사용한 경우의 반응양상 차이는 근본적으로 연료를 구성하는 반응기의 차이에서 발생했다고 볼 수 있다. 즉, 글라이신의 경우에는 착화합물을 형성하지 않는 카르복실산기가 연료 과잉상태로 존재하여 계의 열을 소모하며 타기 때문에 연소반응 온도를 낮추는 것으로 생각된다. 한편, 아민기를 갖고 있지 않는 구연산을 연소시켰을 때는 결정상을 확인할 수 없었다.

따라서 연료와 결합성질이 서로 다른 알칼리족 금속인 Li와 천이족 금속인 Zr을 동시에 지닌 Li_2ZrO_3 분말을 침전연소반응으로 합성하려면 연료와 질산염의 상호 특성을 잘 조절해 주어야만 한다. Li_2ZrO_3 분말을 합성할 때 각 연료가 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 앞의 리튬 질산염이나 지르코늄 질산염의 경우와 마찬가지로 구연산, 우레아, 글라이신을 연료로 각각 사용하고, 또한 구연산과 리튬 질산염, 우레아와 지르코늄 질산염이 각각 화학정량이 되는 조성을 갖는 구연산과 우레아의 혼합연료도 연료로 사용하여 연료와 합성분말의 상관 관계를 살펴보았다.

Fig. 3은 연소방법에 의하여 합성된 Li_2ZrO_3 의 연료의 종류에 따른 상분석 결과이다. 단일 연료인 구연산, 우레아, 글라이신만을 각각 연료로 사용하면 결정상의 형성이 어려움을 알 수 있다. 그러나, 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하면 Fig. 4(A)에서 볼 수 있듯이 쉽

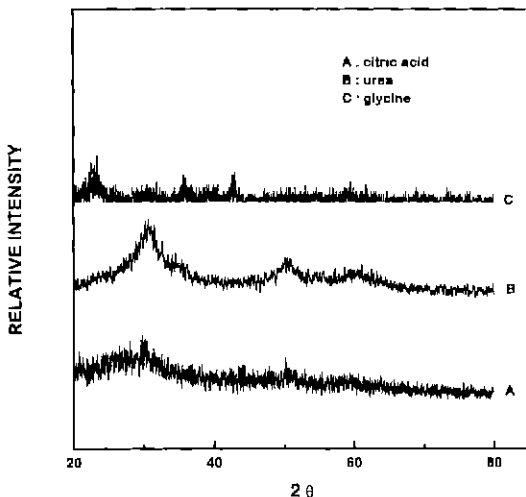


Fig. 3. XRD patterns of the as-synthesized powders prepared by the reaction of mixture of lithium and zirconium nitrate with various fuels.

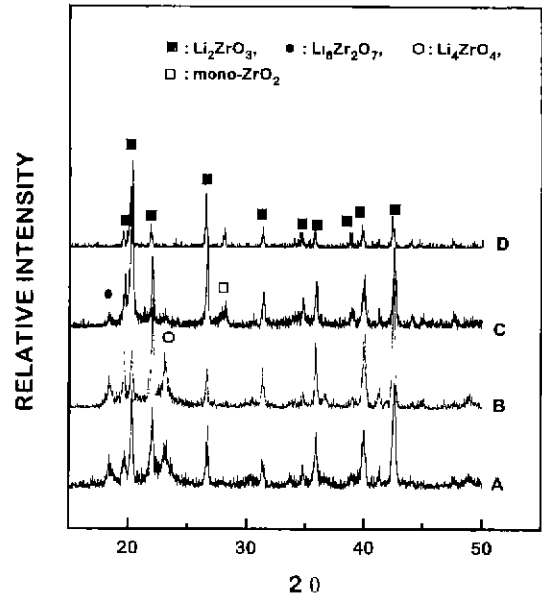


Fig. 4. XRD patterns of the precipitation-combustion synthesized (a) Li_2ZrO_3 powders, (b) calcined at 900°C , (c) 1000°C and (d) 1100°C .

게 결정상이 얻어짐을 알 수 있다. 즉 금속원소에 따른 연료 반응기와 착화합물 형성이 연소반응에 큰 영향을 미쳤음을 알 수 있다. 구연산만을 연료로 사용하면 지르코늄과 착화합물을 형성할 연료가 부족한 상태가 되며, 우레아만을 연료로 사용하면 리튬과 화합물을 형성할 연료가 부족한 상태가 된다. 역으로 생각하면 구연산만을 연료로 사용한 때는 리튬에 대한 연료과잉 상태가 되며, 우레아를 연료로 사용한 때는 지르코늄에 대한 연료 과잉 상태가 되므로 연소반응이 일어나더라도 반응도가 매우 낮게 된다. 따라서 반응이 일어났더라도 결정상을 형성하기가 어렵게 된다. 글라이신을 연료로 사용한 때는 카르복실산기와 아민기를 동시에 지니고 있지만 두기가 동시에 착화합물을 형성하지 않기 때문에 리튬이나 지르코늄 중 한 금속만 착화합물을 형성하고 나머지 금속은 연료 부족상태가 되어 결정상의 형성이 어려워지리라 생각된다. 각 금속에 대한 연료의 적절한 조성비는 연소반응의 반응도에 매우 중요한 영향을 미치게 된다.

그러나 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하면 결정상이 쉽게 형성은 되었지만 형성된 모든 상이 Li_2ZrO_3 상으로 되지는 못했다. Fig. 4 (A)에서 볼 수 있듯이 형성된 상은 Li_2ZrO_3 상과 Li 과량상인 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 Li_4ZrO_4 이 적은 량 공존하였다. $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 계에서는 Li_2ZrO_3 외에도 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_4ZrO_4 및 Li_3ZrO_6 상이 존재한다고 알려져 있으며, 분말의 합성조건에 따라 형성되는 상은 약간의 차이가 있다. Fig. 5에 나타난 $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 의 상평형도¹⁵⁾를 보

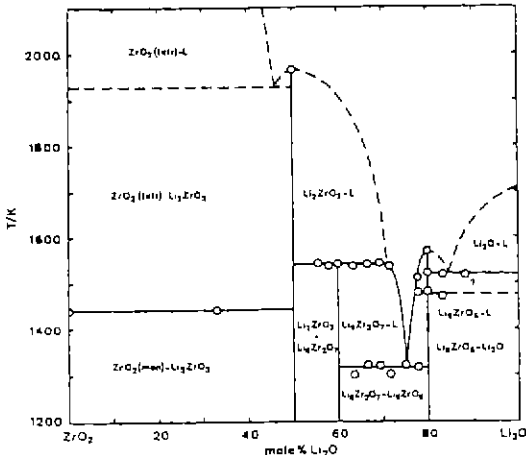


Fig. 5. Phase diagram of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ system.

면 Li_2O 와 ZrO_2 가 몰비로 정확히 1:1이 되어야만 Li_2ZrO_3 가 형성되며, Li 과량 상으로는 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 와 Li_4ZrO_4 가 존재함을 알 수 있다. 그러나 이미 보고된 Li-Zr-O 상들의 X선 회절 peak들은 서로 겹치기 때문에 상을 분석하기가 쉽지 않다. 본 연구에서 합성된 하소 전 분말의 X선 회절 결과를 분석해 보면, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 Li_4ZrO_4 상의 주 peak(Fig. 4의 열린 원과 닫힌 원)은 뚜렷이 관찰되었지만, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 상은 주 peak이 Li_2ZrO_3 와 겹치기 때문에 구분하기 힘들었으며, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 2, 3 번째 강도를 나타내는 peak은 관찰되지 않았다. 따라서 침전연소반응에 의하여 합성된 분말의 Li 과량 상은 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 Li_4ZrO_4 상으로 생각된다. 합성된 분말의 모든 상이 Li_2ZrO_3 가 되지 못한 이유는 침전연소반응의 특성상 매우 짧은 시간 내에 반응이 끝나고, 침전물이 반응성을 떨어뜨렸으며, 또한 상평형도에서 볼 수 있듯이 Li_2ZrO_3 가 형성될 수 있는 조성 영역의 폭이 매우 좁기 때문이라 생각된다. Li 과량 상을 없애기 위해 하소를 하며 합성분말의 상변화를 관찰하였다. 하소는 $900^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 까지 하였고 각 온도에 2시간을 유지하였다. 하소온도가 높아짐에 따라 Li 과량상인 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 Li_4ZrO_4 상은 줄어들었고, 1100°C 에서는 Li_2ZrO_3 만이 관찰되었다. 한편 1000°C 이상에서는 미량의 단사정 지르코니아가 관찰되었다.

3.2. 침전물 영향

자발착화연소법에서 금속과 반응기간의 착화합물의 생성은 반응성을 제어해 주는 목적이외에 가열하는 동안 침전물의 생성을 억제하는 역할이 있다고 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 Li_2ZrO_3 분말을 합성하기 위하여 리튬 질산염과 구연산, 지르코늄 질산염과 우레아간의 결합이 생성된 용액을 혼합하면 지르코늄 질산염과 구연산간의

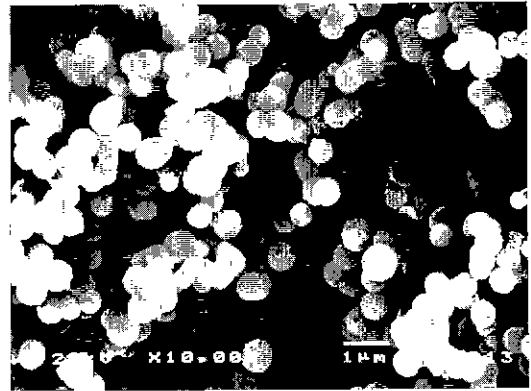


Fig. 6. Spherical precipitates of Zr-hydroxide prepared by the thermal hydrolysis method.

반응에 의하여 침전물이 생성된다. 이렇게 생성된 침전물은 전구용액의 침전연소반응에 영향을 미치리라 예상된다. 따라서 Li_2ZrO_3 분말을 합성하기 전에 미리 침전물의 특성을 제어하면 연소합성된 분말의 특성도 조절할 수 있으리라 생각된다. 본 연구에서는 침전물의 크기가 연소합성 분말에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 지

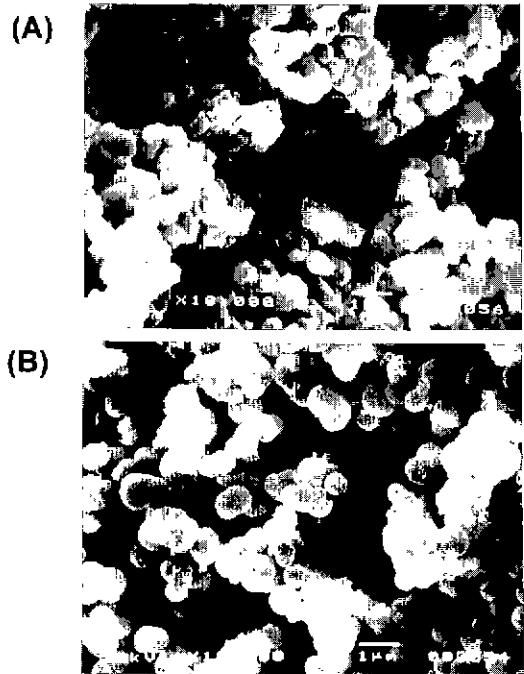


Fig. 7. Micrographs of precipitates prepared from the mixture of metal (Li and Zr) nitrates and fuels (urea and citric acid). (a) small precipitates and (b) large precipitates.

르코늄 질산염으로부터 입자크기가 제어된 수산화 지르코늄의 단분산 구형의 침전물들을 합성하고, 이를 Li_2ZrO_3 분말을 연소합성하는 지르코늄의 출발원료로 이용하여 전구용액을 준비하고 연소반응시켜 합성분말의 크기를 비교하였다.

단분산 구형 침전물은 문¹¹⁾과 박¹²⁾이 보고한 알콜과 물의 혼합용매를 이용한 열 가수분해법을 이용하여 준비하였다. 1-propanol(1-PrOH)과 증류수의 비가 3:1인 혼합용매에 0.1 M의 지르코늄 질산염을 첨가하고 100°C 이상으로 가열하여 열 가수분해된 구형 침전물의 미세구조는 Fig. 6과 같다. 미세구조에 볼 수 있듯이 침전물은 크기가 약 0.5 μm 인 단분산 구형 입자이었다. 이 방법으로 준비된 수용성 지르코늄 용액에 리튬 질산염과 연료를 첨가하여 연소반응을 위한 전구용액을 준비하였다. 이렇게 준비된 전구용액의 침전물과 침전물의 미세구조를 제어하지 않고 금속염과 연료를 혼합하여 준비한 전구용액의 침전물의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(A)는

침전물의 형상을 제어하지 않은 경우로 침전물의 모양은 제어된 침전물에 비하여 구형은 아니었지만 크기는 1 μm 이하로 작았다. 반면 Fig. 7(B)는 제어된 침전물을 이용한 경우로 구형의 형상을 그대로 유지하고 있었으며, 크기는 약 1 μm 정도로 제어하지 않은 침전물보다 상대적으로 컸다. 그러나 침전연소반응에 의하여 합성된 분말의 형상을 투과전자현미경으로 관찰한 미세구조를 보면 일차입자 크기 차이가 관찰되었다.

침전연소법으로 합성된 분말의 미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(A)는 합성된 분말을 주사전자현미경으로 관찰한 대표적인 미세구조로서 연소합성에 의해 합성된 분말은 반응 중에 발생하는 기체(이론적으로 H_2O , N_2 , CO_2)로 인하여 다공성의 응집체들로 구성된 이차입자가 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 투과전자현미경을 이용하여 더 높은 배율로 미세구조를 관찰하면, 전구용액의 침전물 크기 차에 따른 합성분말의 일차입자 크기와 형상을 비교 관찰할 수 있다. Fig. 8(B)는 Fig. 7(A)에서 보았던 상대적으로 크기가 작은 침전물을 지닌 전구용액으

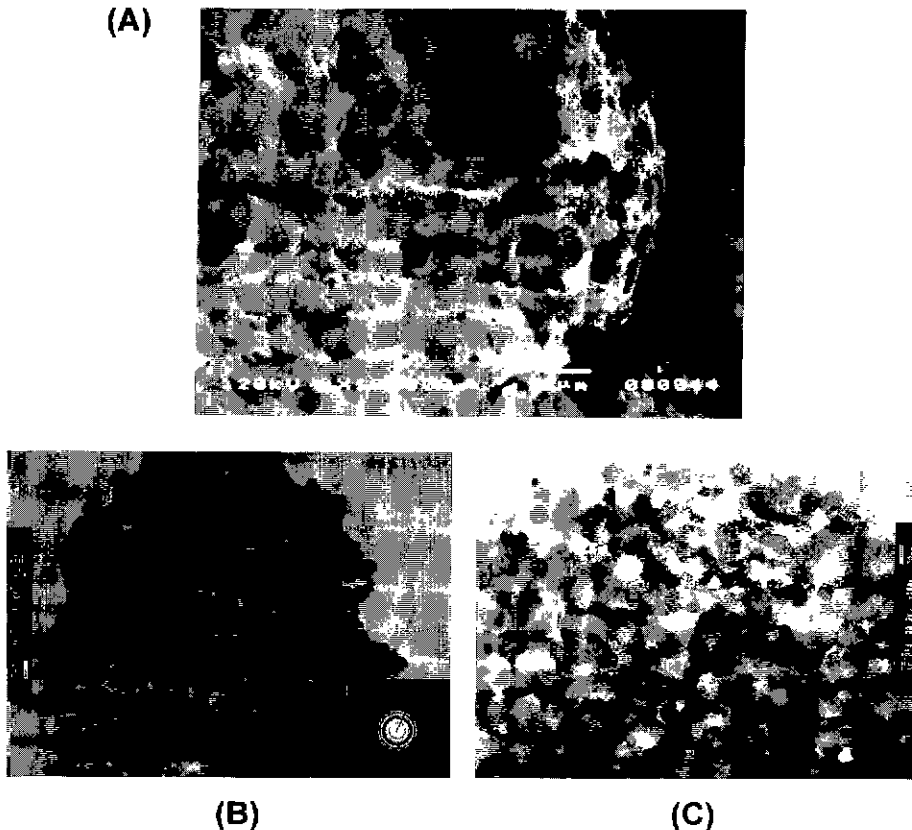


Fig. 8. Typical SEM micrographs of as-synthesized (A) Li_2ZrO_3 powders, (B) TEM micrographs of primary particle of Li_2ZrO_3 prepared from small precipitates and (C) large precipitates.

로부터 합성된 분말의 미세구조이며, Fig. 8(C)는 Fig. 7(B)에서 보았던 전구용액의 침전물 크기가 큰 전구용액을 이용하여 합성한 분말의 미세구조이다. 침전물의 크기가 큰 전구용액을 이용하여 합성한 분말의 크기는 미세구조 상으로 일차입자의 크기가 20 nm 이상이 되었지만 침전물의 크기가 작은 전구용액으로부터 합성된 분말의 크기는 일차입자의 크기가 20 nm 이하이었다. 이렇게 합성된 분말들의 비표면적은 침전물의 크기가 큰 전구용액을 이용했을 때 $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었고, 침전물의 크기가 작은 전구용액을 이용했을 때 비표면적은 $13.67 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 즉 침전연소 반응을 위한 전구용액에 침전되는 침전물의 크기를 조절하면 최종 합성분말의 크기를 제어할 수 있다. 한편 합성된 분말의 결정생성 여부를 확인하기 위하여 관찰한 투과전자현미경의 Selected Area Diffraction Pattern에서는 (Fig. 8 (B)) 미세한 결정립에서 나타나는 전형적인 ring pattern를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. 연료와 결합성질이 서로 다른 금속인 Li과 Zr으로 이루어진 Li_2ZrO_3 는 카르복실산기만을 지닌 구연산과 아민기만을 지닌 우레아를 화학적량 조성으로 혼합하여 연료로 사용하여 침전연소 반응시키면 비표면적이 10~14 m^2/g 이고, 투과전자현미경에 의하여 관찰된 일차입자 크기가 10~50 nm인 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

2. 침전연소법으로 합성된 분말은 Li_2ZrO_3 상과 Li 과량상인 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 Li_4ZrO_4 이 존재하였으며, 1100°C에서 2시간 하소하면 Li 과량 상은 사라지고, Li_2ZrO_3 단일상이 되었다.

3. 침전연소 반응을 위한 전구용액에 침전된 침전물의 크기는 연소합성된 분말의 일차입자 크기에 영향을 미쳤다.

REFERENCES

- 1 강희동, 핵융합발전, 원자력강좌 5, 한국원자력산업회의 (1988)
- 2 T Kuroda et al, "Japanese Contributions to Blanket Design for ITER," JAERI- M-91-133 (1991).
- 3 C.E.Johnson, K.R.Kummerer and E Roth, "Ceramic

- Breeder Materials," *J. Nucl. Mater.*, **155/157**, 188-201 (1988).
- 4 C.E.Johnson, "Ceramic Breeder Materials," 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, "Tritium Release from Lithium Titanate, a Low Activation Tritium Breeding Material," *J. Nucl. Mater.*, **212/215**, 927-931 (1994).
- 6 P.Kennedy, S.Broughton and S.D.Preston, "The Preparation, Characterization and Properties of the Three Zirconates Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, and Li_4ZrO_4 for Irradiation in the 4th EXOTIC Experiment," in *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, edited by P.Vincenzini, pp 3059-3068, Elsevier Sci. Pub. (1991).
- 7 O.Renoult, J.-P.Boilot, J.-P Korb and M.Boncoeur, "Lithium Sol-Gel Ceramics for Tritium Breeding Application," *J. Nucl. Mater.*, **223**, 126-134 (1995).
- 8 Y.Zhang and G.C.Stangle, "Preparation of fine Multicomponent Oxide Ceramic Powder by a Combustion Synthesis Process." *J Mater. Res.*, **9**, 1997-2004 (1994).
- 9 L.A.Chick, L.R Pederson, G.D.Maupin, J.L.Bates, L.E. Thomas and G.J.Exarhos, "Glycine-nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, **10(1.2)**, 6 (1990).
- 10 S.R.Jain and K.C.Adiga, "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures," *Combustion and Flame*, **40**, 71-79 (1981).
- 11 Y.T.Moon, D.K.Kim and C.H.Kim, "Preparation of Monodisperse ZrO_2 by Microwave Heating of Zirconyl Chloride Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78(4)**, c-1103-1106 (1995).
- 12 H.K.Park, Y.T.Moon, D K.Kim and C.H.Kim, "Formation of Monodisperse Spherical TiO_2 Powders by Thermal Hydrolysis of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79(10)**, 2727-32 (1996).
- 13 The Merck Index 10th ed An Encyclopedia of Chemicals, edited by M.Windholz, Drugs and Biologicals, published by Merck & Co. Inc , Pahway, NI (1983).
- 14 R.M Arons, R.B Poeppel, M.Tetenbaum and C.E.Johnson, "Preparation, Characterization and Chemistry of Solid Ceramics Breeder Materials," *J. Nucl. Mater.*, **103&104**, 573-578 (1981)
- 15 G.P.Wyers and E.H.P.Cordfunke, "Phase Relations in the System $\text{Li}_3\text{O-ZrO}_2$," *J. Nucl. Mater.*, **168**, 24-30 (1989).