

γ -LiAlO₂의 연소합성에 미치는 연료의 영향

박지연 · 김원주 · 오석진 · 정충환 · 홍계원

한국원자력 연구소, 기능성 재료

(1998년 11월 27일 접수)

Effect of Fuel on the Combustion Reaction of γ -LiAlO₂

Ji Yeon Park, Weon-Ju Kim, Seok-Jin Oh,
Choong Hwan Jung and Gye Won Hong

Functional Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(Received November 27, 1998)

초 록

자발착화 연소법으로 순수한 γ 상을 지닌 비표면적이 큰 LiAlO₂ 분말을 합성하였다. 두 종류의 양이온인 리튬(Li⁺) 이온과 알루미늄(Al³⁺) 이온으로 이루어진 LiAlO₂ 분말을 합성하려면 우레아(urea)와 구연산(citric acid)이 혼합된 연료가 화학정량(stoichiometric composition)으로 첨가될 때 최적의 연료가 되었다. 연소온도는 화학정량의 혼합연료를 이용했을 때 가장 높았고, 합성된 분말은 매우 미세하여 비표면적이 15 m²/g 이상 이었다.

ABSTRACT

The combustion process was applied to synthesize the LiAlO₂ powder with high specific surface area and pure crystalline γ -phase. For the combustion synthesis of LiAlO₂, which is a binary-component oxide including lithium and aluminum ions, the mixture of citric acid and urea with stoichiometric composition was selected as a promising fuel. The highest combustion temperature was measured in the reaction using the mixed fuel with a stoichiometric composition. The synthesized powder was very fine and its specific surface area was more than 15 m²/g.

Key words : LiAlO₂, Combustion synthesis, Breeding material

1. 서 론

γ -LiAlO₂는 우수한 스웰링 저항성(swelling resistance), 높은 용점, 폭넓은 운전온도, 물과 완속의 반응성, 우수한 조사 거동(irradiation behavior)으로 인하여 핵융합로 삼중수소 증식재의 유망한 후보재 중 하나이다.^{1,6)} γ -LiAlO₂를 제조하는 다양한 분말 공정이 시도되었으나, 비표면적이 크고 순수한 γ 상만을 지닌 LiAlO₂의 합성은 쉽지 않았다.

가장 일반적인 방법인 탄산염을 이용한 고상반응법은 고온에서 긴 반응시간을 필요로 하여 Carrera등³⁾에 의하면 700°C에서 하소한 경우 88% 이상의 γ -LiAlO₂상이 형성되지만 다량의 비정질상과 LiAl₅O₈ 상은 양의 변화 없이 잔류함을 알 수 있다. 또한 리튬 수산화물과 금속 알루미늄 반응법이나 나트륨 수산화물과 금속 알루미늄을 반응하는 방법은 700°C까지 원하는 상이 전혀 형성

되지 않으며, 1000°C에서 하소를 행한 이후에도 과량의 LiAl₅O₈ 상과 비정질상이 잔류하여 순수한 γ 상만을 얻기가 어려웠다.^{2,3)} 한편, Hirano 등⁴⁾은 금속 알루미늄을 가수분해함으로써 LiAlO₂ 분말을 합성하였는데 합성조건을 잘 제어하면 평균 0.1 μ m 크기를 갖는 β -LiAlO₂ 상의 미립 결정상이 형성되었으며, 700°C에서 24시간 하소하거나 750°C에서 4시간 하소한 경우 결정성이 좋은 γ -LiAlO₂ 분말이 형성된다고 보고하였다. 그러나 가수분해와 축합반응 속도를 엄밀하게 제어해야 하는 어려움이 있다. 그리고, Ravindrana 등⁵⁾은 리튬 질산염과 알루미늄 질산염을 출발물질로 하고 우레아를 연료로 하여 LiAlO₂ 분말의 제조를 보고하였다. 그러나 분말의 결정상은 잘 형성되었지만 2 m²/g 이하의 작은 비표면적 값과 입자의 성장 및 조립화에 의해 매우 단단하고 크게 응집된 분말이 합성되었으며, 이 분말은 반응성이 낮으리라 생각된다. 또한 글라이신-질산염 법과 같이 연

료-염-수용액을 제조하여 열판 위에서 가열 농축시킬 경우에는 우레아가 80°C 이상에서 분해되어 암모니아를 형성하는 특성으로 인해 연소반응이 발생하지 않을 수 있으므로, 500°C의 료 내에서 출발염과 연료를 균일 혼합시킨 paste를 용융시켜 연소반응을 유도해야 하는 단점이 있다.

그런데 최근 발열산화 및 환원반응을 이용하여 반응공정의 복잡성이나 긴 반응공정 시간을 최소화할 수 있는 자발착화 연소법이 산화물 분말 합성에 이용되고 있다.^{6,7)} 이 방법은 출발원료로 금속 질산염과 유기물 연료를 사용하며, 이 출발원료를 물에 녹인 용액에 열을 가하여 물을 증발시키고 연료의 연소와 함께 자발적으로 금속이 산화되는 반응이 발생하여 산화물 분말을 합성한다. 반응이 진행되는 동안 많은 양의 기체가 발생되고, 산화 반응에 의해 높은 반응열이 발생하므로 비표면적이 크며, 약하게 결집된 응집체(agglomerates)를 짧은 시간에 얻을 수 있다. 이 방법은 여러 종류의 단성분 혹은 다성분 산화물 분말을 합성할 수 있다고 알려져 있다.^{8,12)}

따라서 본 연구에서는 간단한 공정으로 비표면적이 크며, 순수한 γ 상만 존재하는 LiAlO₂ 분말을 합성하기 위하여 자발착화 연소법을 적용하였다. 자발착화 연소법에서 연료는 합성분말의 최종 물성에 중요한 영향을 미치므로 연료의 종류와 양에 따른 합성된 분말의 특성을 고찰하였다. 연료의 종류에 따른 영향은 우레아, 구연산, 글라이신(glycine)을 각각 혹은 혼합하여 특성을 살펴보았으며, 연료의 양에 따른 영향은 화학정량 및 과량과 부족량에 대한 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

리튬 질산염(lithium nitrate, LiNO₃, EP grade, Junsei Chem. Co. Ltd., Japan)과 알루미늄 질산염(aluminum nitrate nonahydrate, Al(NO₃)₃ · 9H₂O, purity >98%, Junsei Chem. Co., Japan)을 γ -LiAlO₂ 합성을 위한 출발 물질로 선택하였다. 연료로는 우레아(NH₂CONH₂, purity >99%, Showa Chem. Inc., Japan), 구연산(COOHCH₂)₂ C(OH)(COOH), purity >99.5%, Junsei Chem. Co., Japan), 글라이신(H₂NCH₂COOH, purity >98%, Junsei Chem. Co., Japan)을 각각 혹은 혼합하여 사용하였다. 연료와 금속 질산염은 화학정량을 기준으로 과량과 부족량의 조성이 되도록 무게를 달아 증류수에 용해시켰다. 여기서 화학정량은 연료가 금속 질산염과 완전히 반응하여 미반응 연료가 존재하지 않는 조성을 의미하며, Jain 등¹³⁾이 제안한 방법에 의해 조성을 구하였다. LiAlO₂를 합성할 때 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하면 알루미늄 질산염 1 mol에 우레아 5/2 mol인 조성과 리튬 질산

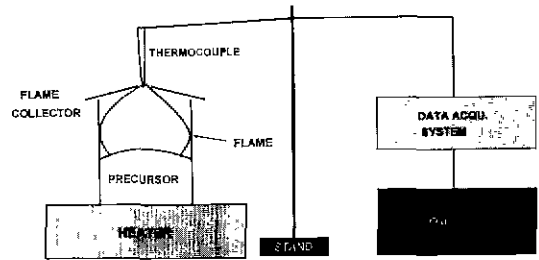


Fig. 1. Schematic diagram of the combustion temperature measuring system.

염 1 mol에 구연산 5/18 mol인 조성의 화학정량이 이에 해당된다.

혼합용액을 가열하여 물을 증발시키고, 물이 증발되면 혼합물의 착화화 함께 연속된 연소반응에 의하여 산화물이 합성된다. 이차입자는 반응 중 발생하는 기체로 인하여 다공성 구조를 이루고 있으며, 소결성을 증진시키기 위하여 48시간 불 분체를 수행하였다.

합성된 분말은 X선 회절분석을 하여 상분석을 수행하였으며, CuK α 선을 2 θ 가 20에서 80°인 범위에서 4°/min의 주사속도로 분석하였다. 미세구조는 주사전자현미경으로 분석하였으며, 입자의 모양과 크기는 투과전자현미경과 주사전자현미경을 이용하였고, 비표면적은 BET법으로 측정하였다. 아울러 미반응 성분의 존재는 열중량 분석을 통하여 확인하였다.

분말의 합성에 미치는 연소온도 영향을 살펴보기 위하여 특별히 고안한 불꽃 포집장치와 열전대 및 자료모음 장치를 이용하여 연소온도를 측정하였다. 연소온도 측정 장치에 대한 개략적인 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료 종류가 연소반응에 미치는 영향

자발착화연소반응에 유기물 연료는 몇 가지 중요한 기능을 한다고 보고되고 있다. 유기물 연료의 화학기(ligand group)가 금속이온과 착염을 이루어 금속이온의 용해도를 증가시키고, 용매인 증류수가 증발될 때 선택적인 침전을 억제시키는 역할을 하며, 연소반응을 위한 착화열의 제공요소가 된다고 알려져 있다. 아울러 착염을 만들기 위해서는 알칼리 족이나 알칼리 토류 족 금속이온은 카르복실산기(carboxylic acid group)와 만나야 하며, 천이족 금속이나 알루미늄 이온은 아민기(amine group)와 만나야 한다고 알려져 있다.⁶⁾ 그러나 착염 형성에 따른 선택적인 침전의 억제는 zirconate¹⁴⁾나 titanate¹⁵⁾계의 산화물을 합성할 때는 효과가 없었으며, 실제 착염 형성에 대한 증거도 보고된 바가 없다. 그

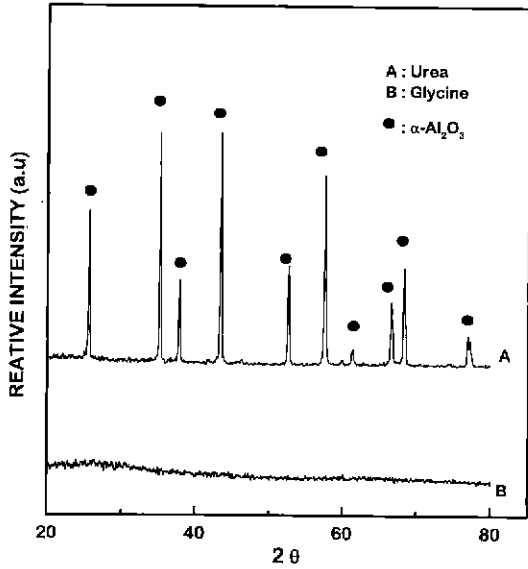


Fig. 2. XRD patterns of as-synthesized powders reacted with aluminum nitrate and fuels.

러나 연료의 기가 금속 이온의 종류에 따라 서로 관련이 있음은 여러 연구결과에서 보고되고 있다. 본 연구에서도 LiAlO_2 합성에 미치는 연료의 종류에 따른 영향을 살펴보기 위하여 아민기를 지닌 우레아, 카르복시산 기를 지닌 구연산, 아민기와 카르복실산 기를 동시에 지닌 글라이신을 각각 혹은 혼합하여 이용하였다.

리튬 질산염과 연료의 반응성은 이미 보고된 Li_2ZrO_3 분말합성 결과와 같이 우레아나 글라이신보다는 구연산이 적정연료임을 알 수 있었다.¹⁴⁾ 한편 알루미늄 질산염과 연료와의 반응성을 살펴보기 위하여 합성된 분말의 상을 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 상분석 결과에서 볼 수 있듯이 Al_2O_3 분말은 우레아를 연료로 했을 때만 형성되었으며, 글라이신이나 구연산을 연료로 했을 때는 반응성도 나빴고 또한 결정상도 얻지 못했다.

위의 결과들을 종합하면 리튬 이온과 알루미늄 이온으로 이루어진 LiAlO_2 를 합성할 때는 우레아와 구연산의 혼합연료가 적정연료라고 예상된다. 따라서, 리튬 질산염과 알루미늄 질산염을 혼합한 용액에 혼합연료, 우레아, 구연산, 글라이신을 각각 첨가하여 반응성을 살펴 보았으며, 이 때 얻어진 분말들의 상을 분석하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상분석 결과에서 볼 수 있듯이 구연산이나 글라이신을 연료로 하면 약한 반응이 발생하였고, 얻어진 상도 $\beta\text{-LiAlO}_2$ 가 생성되었다. 반면, 우레아나 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하면 강한 반응과 함께 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 이 생성되었다. 그러나 Fig. 4에 나타낸 우레아나 우레아와 구연산의 혼합연료로 합성된

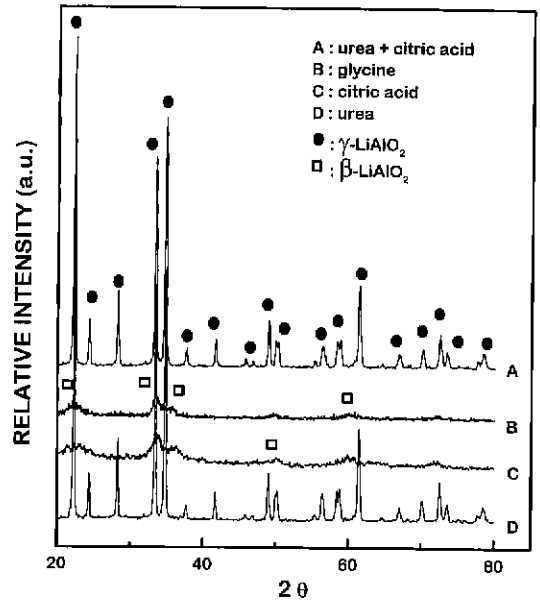


Fig. 3. XRD patterns of as-synthesized powders reacted with mixture of lithium and aluminum nitrate and fuels.

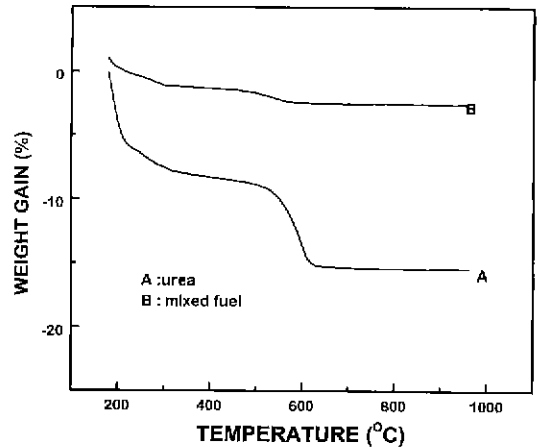


Fig. 4. TGA curves of as-synthesized $\gamma\text{-LiAlO}_2$ powders using urea and mixed fuel.

$\gamma\text{-LiAlO}_2$ 분말의 열중량 분석(TGA) 결과에 의하면, 혼합연료로 합성한 분말은 1000°C까지 열처리되는 동안 무게 감소가 거의 없었던 반면, 우레아로 합성된 분말은 약 15%의 무게 감소가 발생하였다. 이는 혼합연료로 합성된 LiAlO_2 분말과는 달리 우레아로 합성된 LiAlO_2 분말에는 미반응 성분이 존재함을 의미한다. 이로부터 우레아에 비하여 혼합연료가 LiAlO_2 분말을 합성할 때 더 적절한 연료임을 알 수 있다.

Table 1. Effects of Various Fuels on the Combustion Reaction

Reactant composition of combustion reaction		Reactivity	Product
Oxidant	Fuel		
Lithium Nitrate	Citric acid	Very explosive	Li ₂ CO ₃
	Glycine	Very explosive	Li ₂ NO ₃ +Li ₂ CO ₃
	Urea	No reaction	Li ₂ NO ₃ +Li ₂ CO ₃
Aluminum nitrate	Citric acid	No reaction	Amorphous
	Glycine	Weak reaction	Amorphous
	Urea	Strong	α -Al ₂ O ₃
Lithium nitrate/aluminum nitrate	Citric acid	Reaction very weak reaction	β -LiAlO ₂ +amorphous
	Glycine	Weak reaction	β -LiAlO ₂ +amorphous
	Urea	Strong reaction	γ -LiAlO ₂ +amorphous
	Citric acid+urea	Very strong reaction	ρ -LiAlO ₂

이상의 연료 종류에 따른 반응도와 생성 상의 결과를 요약하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 자

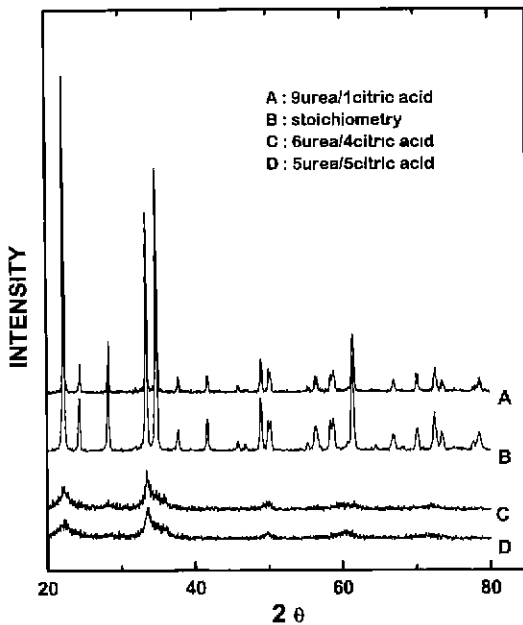


Fig. 5. Effects of fuel composition on phases of as-synthesized LiAlO₂ powders using mixed fuel ; (A) 90 wt% urea/10 wt% citric acid, (B) stoichiometry, (C) 60 wt% urea/40 wt% citric acid and (D) 50 wt% urea/50 wt% citric acid.

발착화연소반응을 위해서는 적절한 연료가 요구되며, 리튬 이온은 구연산과 알루미늄 이온은 우레아와 연관성이 있음을 알 수 있으며, γ -LiAlO₂ 분말을 합성하려면 우레아와 구연산의 혼합연료가 최적의 연료임을 알 수 있다.

3.2. 연료 조성이 연소반응에 미치는 영향

혼합연료의 우레아와 구연산의 최적 조성을 선택하기 위하여 혼합연료의 우레아와 구연산의 조성비를 변화시키며 자발착화연소반응의 반응도에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 4가지 서로 다른 조성을 지닌 연료를 준비하였으며, 이 연료들로 합성된 분말의 상분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 혼합연료에 구연산이 10 wt% 첨가된 때와 화학량량 조성인 26.24 wt%가 첨가된 때에는 강한 반응과 함께 γ -LiAlO₂가 형성된 반면, 구연산의 첨가량이 많아지면 반응도가 낮아졌다. 이는

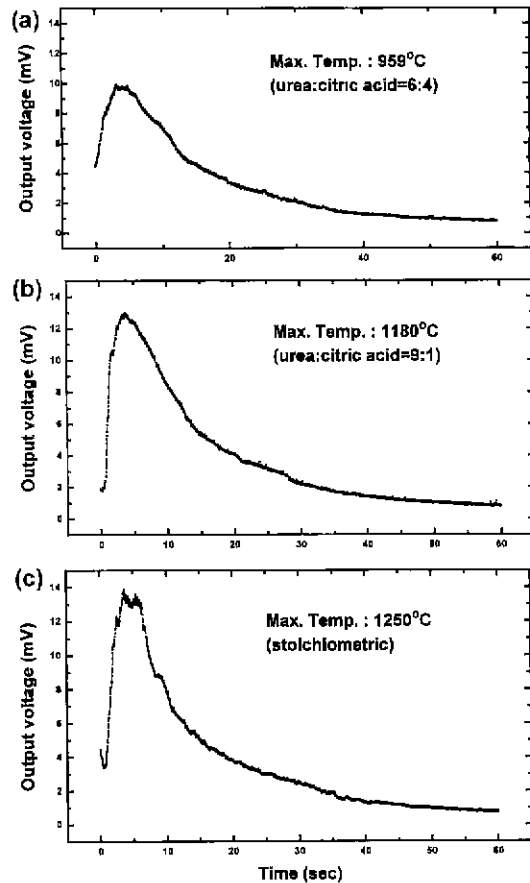


Fig. 6. Combustion temperature of LiAlO₂ synthesis system with composition of mixed fuels ; (A) 60 wt% urea to 40 wt% citric acid, (B) 90 wt% urea to 10 wt% citric acid and (C) stoichiometry.

연소반응 중에 존재하는 화학정량을 벗어난 연료 성분이 자체 연소되면 연소계의 열을 산화반응에 모두 참여시키지 못해 연소온도가 떨어져 비정질상이나 저온 상을 형성시켰다고 예상된다. 이를 확인하기 위하여 연소 온도를 Fig. 1에 나타낸 장치를 이용하여 측정하였다. 정확한 연소온도의 측정은 측정대상이 움직이는 불꽃이었고, 반응시간이 매우 짧기 때문에 어려웠지만, 온도변화의 경향성은 의미가 있다고 생각된다. 측정된 온도는 실제 연소온도보다 낮았으리라 생각된다. Fig. 6은 측정된 온도결과이다. 앞에서 언급하였듯이 실제 연소온도보다는 측정된 온도가 낮겠지만 959~1250°C 범위의 연소온도가 측정되었다. 가장 높은 온도는 화학정량 조성의 연료를 이용한 때 관찰되었으며, 우레아를 과량 넣는 경우가 우레아를 부족량 첨가한 경우에 비하여 연소온도가 높았다. 이는 상대적으로 복잡한 결합을 하고 있는 구연산이 연소되면 계의 열을 더 많이 소모하기 때문이라 생각한다.

Fig. 7에 우레아와 구연산의 혼합연료 중 구연산의 첨가량 변화에 따른 LiAlO_2 합성분말의 비표면적 변화를 나타내었다. 구연산의 양이 증가하면 비표면적이 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 구연산이 연소되며 발생하는 기체의 양이 많기 때문에 앞의 합성분말 미세 구조에서 보았듯이 다공성을 지닌 분말을 합성하기 용이했기 때문이라 판단된다. 그러나 이 분말이 모두 γ 결정상을 형성하지 않기 때문에 구연산의 첨가량 증가에 한계점이 있다고 생각된다. Fig. 7에서 보면 30 wt% 구연산

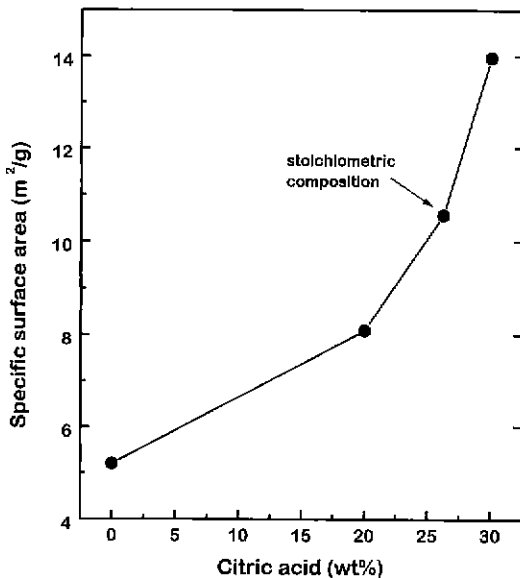


Fig. 7. Specific surface area of as-synthesized LiAlO_2 powders with citric acid content of mixed fuels.

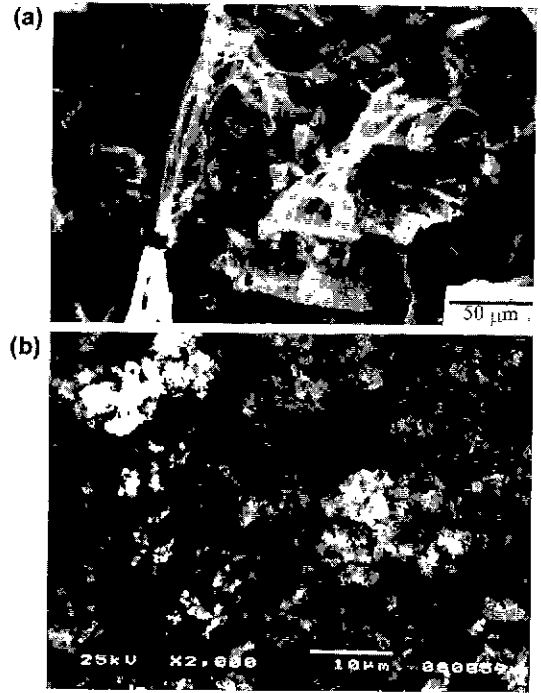


Fig. 8. Micrographs of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ powders synthesized by a combustion process ; (a) as-synthesized and (b) ball milled for 48 h.

이 첨가된 합성분말의 비표면적은 화학정량의 구연산을 첨가한 합성분말의 비표면적보다 크지만, 상분석 결과를 고려하면 γ 상을 형성하는 데는 30 wt% 구연산을 첨가하는 것은 적절치 못하였다. 따라서 비표면적이 큰 순수한 γ 상 LiAlO_2 분말을 얻으려면 화학정량의 연료를 첨가하는 것이 바람직하다. 이렇게 합성된 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 분

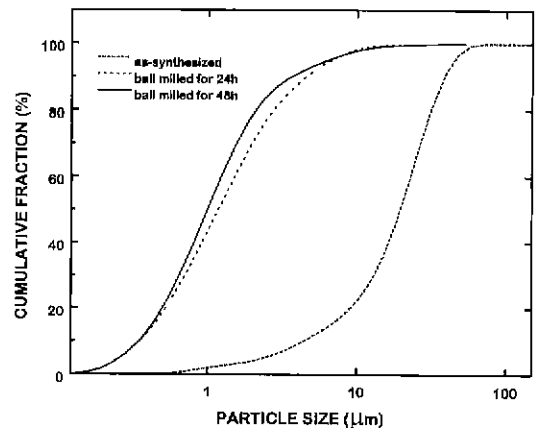


Fig. 9. Particle size distribution of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ powders with milling time.

말의 비표면적은 11 m²/g 이었으며, 분말 모양은 다공성의 응집체이었다. 합성된 분말의 미세구조를 Fig. 8(A)에 나타내었다. 이 응집체들은 불 분쇄에 의하여 쉽게 입자 크기가 감소되어 48시간 분쇄 후에 비표면적이 16 m²/g으로 커졌으며, Fig. 8(B)에서 볼 수 있듯이 등방성(equiaxed) 형태를 나타내었다. Fig. 9는 분쇄전후의 입자 크기 분포를 나타낸 그림으로 불 분쇄후 60% 이상의 분말이 1 μm 이하의 크기로 쉽게 분쇄됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

γ -LiAlO₂ 분말이 우레아와 구연산의 혼합연료를 화학정량 첨가하여 자발착화 연소반응시키면 짧은 시간 내에 합성될 수 있었다. 자발착화 연소합성을 할 때 연료의 조성은 매우 중요하여 비화확정량이 되면 비정질 혹은 미반응상 혹은 β -LiAlO₂가 얻어졌다. 이는 연소온도와 관계가 있었으며, 화학정량 조성일 때 연소온도가 가장 높았다. 합성된 분말은 다공성 응집체이었으나, 불 분쇄에 의해 쉽게 입자크기를 작게 할 수 있었으며, 합성된 γ -LiAlO₂ 분말의 비표면적은 15 m²/g 이상이었다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

REFERENCES

1. C.E. Johnson, "Ceramic Breeder Materials," in *Ceramics Today- Tomorrow's Ceramics*, Edited by P. Vincenzini, pp 3029-3039, Elsevier Sci. Pub. (1991).
2. P. Kennedy, R. Conrad, H. Kwast and E. Bramms, Annual Progress Report, BLG-593 (1985).
3. L.M. Carrera, J.J. Beceril, P. Bosch and S. Bulbulian, "Effect of Synthesis Techniques on Crystallite Size and Morphology of Lithium Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 933-938 (1995).
4. S.I. Hirano, T. Haysshi and T. Kageyama, "Synthesis of LiAlO₂ Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), 171-174 (1987).
5. P. Ravindrana, S. Komarneni and R. Roy, "Synthesis of Lithium Aluminate. Mullite and Coloured Zirconia by a Combustion Process," *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 369-371 (1993).
6. 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**, 6-12 (1990).
7. J.J. Kingsley, K. Suresh, K.C. Patil, "Combustion Synthesis of Fine Particle Metal Aluminate," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1305-1313 (1990)
8. L.R. Pederson, L.A. Chick, G.J. Exarhos, "Method of Making Metal Oxide Ceramic Powders by using a Combustible Amino Acid Compound," U.S. Pat. 5, 114,702 (1992).
9. S. Ekambaram and K.C. Patil, "Combustion Synthesis of Yttria," *J. Mater. Chem.*, **5**(6), 905-908 (1995).
10. Z. Zhong and P.K. Gallagher, "Combustion Synthesis and Characterization of BaTiO₃," *J. Mater. Res.*, **10**(4), 945-952 (1992)
11. W.J. Kim, J.Y. Park, S.J. Oh, Y.S. Kim and I.H. Kuk, "Microstructure of Al₂O₃-ZrO₂ Nano-Composite Prepared by Combustion Process." *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 719-721 (1997).
12. S. Bhaduri, E. Zhou and S.B. Bhaduri, "Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Powders in Al₂O₃-MgO Binary System," *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, **18**(4), 645-652 (1997).
13. 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).
14. 박지연, 정충환, 오석진, 김영석, 국일현, "침전연소법에 의한 Li₂ZrO₃ 분말합성," 한국요업학회지, **35**(5), 451-457 (1998).
15. C.H. Jung, J.Y. Park, S.J. Oh, H.K. Park, Y.S. Kim, D.K. Kim and C.H. Kim, "Synthesis of Li₂TiO₃ Ceramic Breeder Powders by the Combustion Process," *J. Nucl. Mater.*, **253**, 203-212 (1998).
16. J.Y. Park, Y.T. Moon, W.-J. Kim, S.J. Oh, Y.S. Kim and I.H. Kuk, "Synthesis of γ -LiAlO₂ Powder for Breeding Material for Fusion Reactor," in Proc. of Korean Nucl. Soc. Fall Meeting Vol. 2, pp 747-752, Oct. Seoul, Korea, 1995.