

## 자발착화연소법으로 합성된 핵융합로 Li 세라믹 증식재 분말 특성

# Characteristics of Li-Ceramic Breeder Powders Synthesized by the Combustion Process

정충환, 박지연, 김원주, 류우석, 홍준화

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

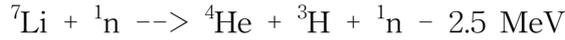
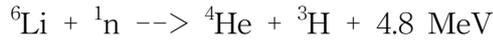
핵융합로 증식재용  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  및  $\text{T-LiAlO}_2$  분말을 자발착화 연소반응법으로 각각 합성하였다. 자발착화연소 반응을 위한 연료의 종류와 조성 및 양이 합성된 분말의 특성에 크게 영향을 미쳤다. 최적연료로는 구연산과 우레아를 화학정량비로 혼합한 연료였다. 합성된 분말은 1차 입자 크기가 20~30 nm로 매우 미세한 입자였으며, 우수한 소결 특성을 나타내었다.

### Abstract

$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{T-LiAlO}_2$  powders was synthesized by a combustion process for breeder material of the fusion reactor. The types, composition and amounts of fuels for the combustion reaction had an effect on the characteristics of the synthesized powders. The mixture of citric acid and urea with stoichiometric composition was a promising fuels for this process. The combustion synthesized powders had a primary particle size of 20~30 nm and good sinterability.

### 1. 서 론

핵융합 반응을 에너지원으로 이용하려면 핵융합반응이 비교적 쉽게 일어 날 수 있어야 하며, 반응시 방출에너지가 크고, 반응에 이용되는 원소가 자원으로 풍부하여야 한다. 이를 고려하였을 때, 가장 유력한 반응으로 중수소와 삼중수소간의 반응을 생각할 수 있다. 중수는 바닷물 1 m<sup>3</sup> 속에 약 34 g이 존재하며, 삼중수소는 반감기가 12.4년인 방사선 동위원소로 천연에는 존재하지 않지만 아래 반응과 같이 Li에 중성자를 충돌시키면 인공적으로 생산할 수 있다.



Li은 지각에 중량비로 65 ppm이 존재하며, 바닷물 속에도 0.17 g/m<sup>3</sup>가 포함되어 있다. 따라서 풍부한 자원을 이용한 중수소와 삼중수소간의 D-T 반응이 핵융합 반응으로 고려되고 있으며, 삼중수소를 얻기 위한 증식재로서 Li계 화합물이 고려되고 있다.

Li계 화합물로는 Li<sub>2</sub>O, T-LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 및 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>와 같은 산화물, Li-Pb와 같은 액체금속 및 FLiBe와 같은 용융금속 염이 제안되고 있으나, Table 1에 나타내었듯이 ITER 프로그램에 참여하는 주요 국가들은 트리튬의 증식 및 방출능력, 고온에서의 열물리, 화학, 기계적인 성질과 조사거동 등을 고려하여 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>와 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 같은 산화물과 Pb-17Li 액체 금속을 실증로용 후보소재로 선택하고 있으며, 미국과 일본에서는 FLiBe를 또 다른 후보소재로 고려하고 있다. 그러나 냉각 매체, 구조재 및 multiplier 와 양립성, 화학적인 안정성, 삼중수소 방출거동 및 액체금속 증식재에서 발생하는 MHD (magneto-hydrodynamic) 압력강하 효과 방지 등을 고려하여 산화물 증식재를 첫 번째 후보소재로 적용하려 계획하고 있다<sup>1)</sup>.

Table 1. Breeder Materials for Different Breeding Blanket Concepts

concept	SSTR	HCPB	WCLL	DC	ARIES-RS	ARIES-AT	A-SSTR2	EVOLVE	FFHR-2
breeder	Li <sub>2</sub> O or Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> or Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb-17Li	Pb-17Li	Li	Pb-17Li	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	Li	FLiBe

Li계 산화물 증식재는 열응력이나 조사 균열 등으로 인하여 0.1~1 mm 직경의 구형 pebble 형태로 활용되며<sup>2)</sup>, 생성된 삼중수소의 방출거동을 고려하여 약 1 μm 입자크기와 20% 정도 기공율을 지닌 소결체가 이용된다. pebble을 제조하는 방법은 건식법과 습식법이 있는데, 건식법에서는 요구하는 물성치를 얻기 위하여 산화물 분말을 합성하는 방법이 매우 중요하다. 분말을 합성하는 방법으로는 고상 반응법<sup>3)</sup>, 금속 알콕사이드 sol-gel 법<sup>4)</sup> 등이 보고되어 있으나, 화학양론성의 조절, 장시간 하소, 출발원료의 경제성 등 각 공정마다 장단점을 갖고 있다. 본 연구에서는 금속 질산염의 금속이온이 연료의 아민기(amine group : NH<sub>2</sub><sup>-</sup>)나 카르복실산기(carboxylic group : COOH<sup>-</sup>)와 착화합물(complexed compound)을 형성하여, 일정 온도 이상으로 가열되면 산화 반응에 의한 발열 반응이 발생한다는 원리를 이용하여 산화물 분말을 합성할 수 있는 방법인 자발착화 연소반응법을 적용하여 Li계 산화물인 LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 분말을 합성하고, 합성된 분말을 특성 및 소결 거동을 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험방법

Li 질산염 (LiNO<sub>3</sub>), Al 질산염 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), Zr 질산염 (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), Ti 질산염 (TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 출발물질로 하고, 글라이신 (Glycine, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH), 우레아 (Urea,

$\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) 및 구연산 (Citric acid,  $(\text{COOHCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})$ )을 출발연료로 사용하였다. 출발 염과 연료가 완전 산화가 일어날 수 있는 조건으로 칭량하여 증류수에 완전히 용해한 후 교반하면서 열판 위에서 가열하였다. 본 연구에서는 출발 염과 연료가 완전 산화되어  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ 와 금속의 산화물만 형성되는 연료와 질산염의 조성을 화학정량 조성이라 하였으며, Jain 등이 제안한 방법을 근거로 계산하였다<sup>5)</sup>. 가열을 통해 물이 완전히 제거되고 출발 염과 연료의 혼합물이 건조되어 착화온도 (ignition temperature)에 도달하면 자발착화 연소반응이 일어나 분말이 합성되었다.

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분말을 합성하는 경우에는 금속 질산염과 연료가 용매에 용해될 때 지르코늄 질산염이 구연산과 반응하여 침전물이 형성되며, 이 침전물도 착화연소반응에 영향을 준다. 따라서 침전물이 연소반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 별도의 전구용액을 준비하였으며, 지르코늄 질산염의 출발물질로 이용하였다. 열 가수분해법<sup>6)</sup>에 의한 침전물은 1-propanol (1-PrOH)과 증류수의 비가 3 : 1인 혼합용매에 0.1 M의 지르코늄 질산염을 첨가하고 3시간동안 휘저어주며 혼합한 뒤, 이 용액을  $100^\circ\text{C}$  이상으로 가열하여 준비하였고, 증류수와 1-PrOH의 혼합용매를 증발시킨 뒤 연소반응시켜 분말을 합성하였다.

연료 조성과 종류 및 양에 따른 연소거동을 살펴보았으며, 이를 위하여 합성된 분말의 X선 회절분석을 통한 상분석과 투과전자현미경을 이용한 미세구조 관찰을 수행하였고, 합성된 분말은 성형 후 소결하여 소결거동을 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

연소합성법에 의한 분말제조시 반응하는 연료의 종류와 조성은 연소반응 전체의 반응성과 결정상의 형성에 큰 영향을 준다<sup>7,8)</sup>. 연료를 사용하지 않고 금속 질산염만으로 수용액을 만들어 열을 가하면 연소반응은 일어나지 않고 분해되지 않은 질산염만이 형성된다. 그러나 적당한 연료가 첨가되면 불꽃반응을 동반한 연소반응이 일어나며 연소거동은 첨가된 연료 종류, 조성 및 양에 따라서 다른 거동을 나타낸다.

연료 종류에 따른 자발착화연소합성 거동을 살펴보기 위하여 우레아, 구연산, 글라이신 및 우레아와 구연산의 혼합연료를 이용하여  $\text{LiAlO}_2$  분말을 합성하고, 상분석을 하여 Fig. 1에 나타내었다. 우레아를 사용한 경우나 구연산을 사용한 경우는 연료가 아민기나 카르복시산기 중의 한 종류만을 가지기 때문에 두 가지 종류의 금속이온 (Li, Al) 중 한 종류와 착화합물을 형성하지만 연소거동은 달랐다. 우레아만을 연료로 사용한 경우는  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  결정상이 형성되지만 구연산만을 사용한 경우에는 저온상인  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$  상이 형성되었다. 즉, 두 가지 금속이온이 존재하는 경우에 자발착화 연소는 각 금속이온의 반응양상이 복합적으로 발생하며, 형성되는 연소온도는 각 금속이온의 반응열뿐만 아니라 각 금속산화물의 형성비, 즉, 무게비 (mass fraction)에 크게 연관되는 것으로 보인다.  $\text{LiAlO}_2$ 의 형성에 있어서 각 금속산화물의 형성비는 무게비로 3.4 : 1 이므로 알루미늄과 아민기의 착화합물에 의해 주로 발열반응이 발생할 것으로 예측할 수 있으며, 따라서 우레아만을 연료로 사용한 경우가 구연산을 연료로 사용한 경우에 비해 연소온도가 높아져  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  결정상이 형성되지만 구연산만의 경우에는 반응온도가 낮아 저온상인  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$  상이 형성되었다. 그러나 우레아를 사용한 경우에는 용액의 가열 시에 용매의 휘발과 함께 우레아의 분해가 발생하므로, 우레아의 분해를 억제하지 않으면 착화합물이 파괴되어 자발착화반응이 발생하지 못하였다. 한편, 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용

한 경우에는 강한 발열반응이 발생하였고  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 결정상이 잘 형성되었으며, 우레아의 분해에 의해 자발착화 연소반응이 진행되지 않는 경우는 없었으며 분말합성에 재현성이 있었다.

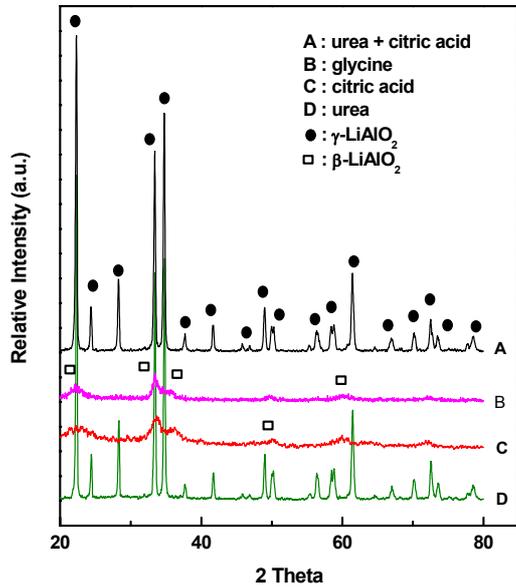


Fig. 1. XRD patterns for LiAlO<sub>2</sub> powder synthesized by the combustion reaction with different fuels.

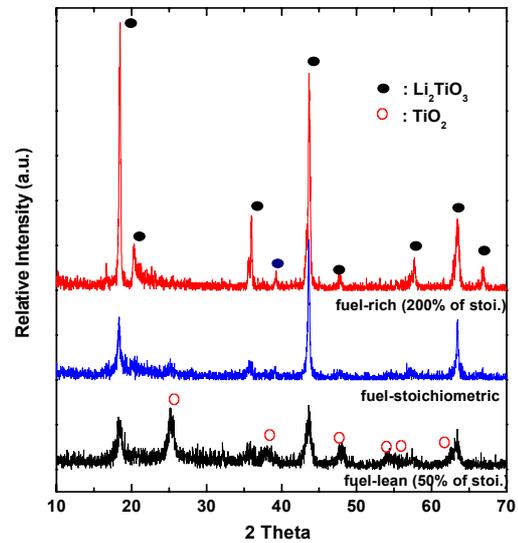


Fig. 2. XRD patterns for Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> powder synthesized by the combustion reaction with three different ratios of glycine to nitrate.

연료 양에 따른 자발착화연소합성 거동을 살펴보기 위하여 글라이신을 연료로 사용하여 연료 부족(fuel-lean), 연료 화학정량(fuel-stoichiometric), 연료 과량(fuel-rich)의 서로 다른 연료 첨가량으로 변화시켜 가면서 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 분말을 합성하고, 상분석을 하여 Fig. 2에 나타내었다. 연료 부족 경우는 화학정량적인 양보다 연료를 50 % 적게 첨가한 것이며, 연료 과량 경우는 화학정량의 2 배 연료를 첨가한 경우이다. 연료가 적게 첨가된 경우는 연소반응의 온도가 낮고 또한 연소반응이 완전하게 이루어지지 않아서 결정성이 결여된 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 분말과 미반응물로 인한 TiO<sub>2</sub> (anatase) 분말이 형성 되었다. 연료가 적게 첨가된 경우는 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>가 형성되기에 충분한 발열량을 확보할 수 없는 반응으로 반응이 종결되었으며, 반면, 화학정량의 연료나 과량의 연료에서는 급격한 반응과 더불어 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>의 결정상이 잘 합성되었다.

일부 금속 질산염은 구연산과 반응하여 침전물이 형성되며, 이 침전물도 착화연소반응에 영향을 준다. Zr의 질산염이 대표적인 경우로서 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하면 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 결정상이 쉽게 형성은 되었지만, 형성된 모든 상이 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상으로 되지는 못했다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 형성된 상은 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상과 Li 과량상인 Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 Li<sub>4</sub>ZrO<sub>4</sub>이 적은 양 공존하였다. Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub> 계에서는 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 외에도 Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>4</sub>ZrO<sub>4</sub> 및 Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> 상이 존재한다고 알려져 있으며, 분말의 합성조건에 따라 형성되는 상은 약간의 차이가 있다. Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>의 상평형도<sup>9)</sup>를 보면 Li<sub>2</sub>O와 ZrO<sub>2</sub>가 몰비로 정확히 1:1이 되어야만 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>가 형성되며, Li 과량 상으로는 Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub>가 존재함을 알 수 있다. 그러나 이미 보고된 Li-Zr-O 상들의 X선 회절 peak들은 서로 겹치기 때문에 상을 분석하

기가 쉽지 않다. 본 연구에서 합성된 하소 전 분말의 X선 회절 결과를 분석해 보면,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$  상의 주 peak (Fig. 3의 열린 원과 닫힌 원)은 뚜렷이 관찰되었지만,  $\text{Li}_8\text{Zr}_2\text{O}_6$  상은 주 peak이  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 와 겹치기 때문에 구분하기 힘들었으며,  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ 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  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$  상으로 생각된다. 합성된 분말의 모든 상이  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가 되지 못한 이유는 침전연소반응의 특성상 매우 짧은 시간 내에 반응이 끝나고, 침전물이 반응성을 떨어뜨렸으며, 또한 상평형도에서 볼 수 있듯이  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 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  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$  상은 줄어들었고,  $1100^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 만이 관찰되었다. 한편  $1000^\circ\text{C}$  이상에서는 미량의 단사정 지르코니아가 관찰되었다. 단사정 지르코니아의 형성은 하소하는 동안 Li의 증발 등과 같은 실험상의 요인으로  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 부족한 조성이 되었을 수도 있다.

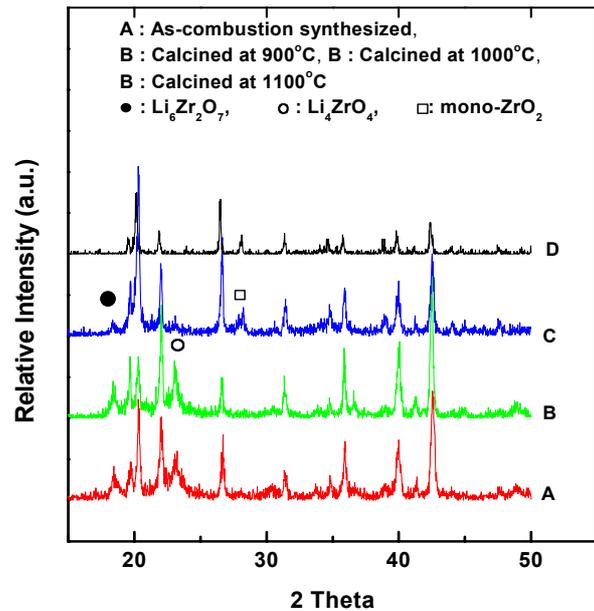


Fig. 3. XRD patterns of as-synthesized and as-calcined  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  based powders by the combustion process.

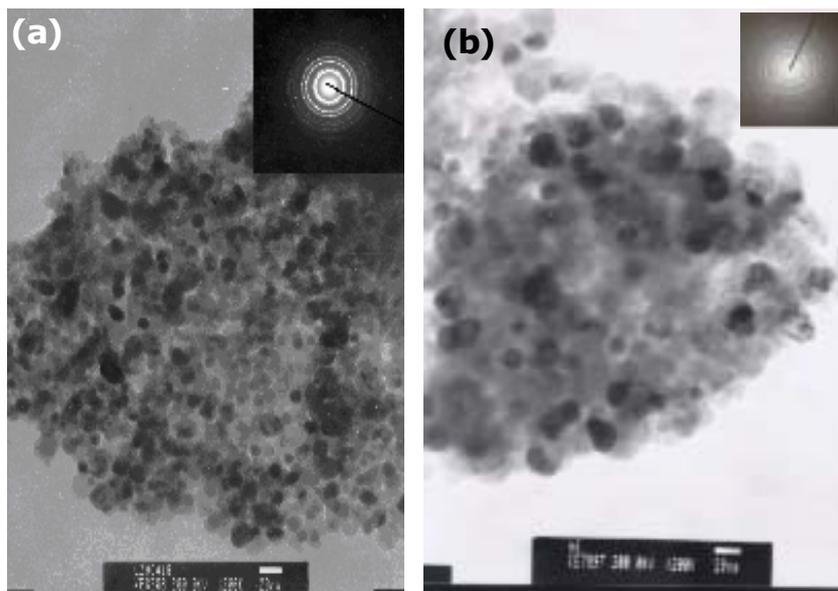


Fig. 4. TEM images and SAD patterns of as-synthesized powders; (a)  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , and (b)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Fig. 4는 합성된 분말의 입자 크기와 모양을 알아보기 위하여 투과전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. (a)는  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  분말이고, (b)는  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말의 모습이다. 두 경우 모두 유사한 모습을 나타내었으며, 1차 입자크기가 20~30 nm 정도의 구형 분말이었고, 일차입자들 간에 약한 응집체를 이루고 있었다. 일차입자 크기는 X선 회절분석 결과로부터 계산한 입자크기 값과 비슷하였으며, 분말의 회절사진(selected area diffraction pattern)은 확실히 구별할 수 있는 회절 원을 나타내었다. 즉 합성된 분말들은 입자크기가 미세한 나노 결정체임을 알 수 있다.

Fig. 5는 연소합성법으로 제조된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말을 사용하여 성형체를 만들고 소결온도와 소결시간을 변수로 한 소결체의 소결밀도를 나타내고 있다. 타 공정과 소결거동을 비교하기 위하여 고상소결방법으로 제조된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  소결체의 소결밀도를 함께 나타내었다. 연소합성법으로 제조된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  소결체의 소결밀도는 동일온도에서 10~15 % 정도 높았으며, 같은 소결밀도를 얻기 위해서는 200°C 이상 소결온도를 낮출 수 있었다. 낮은 온도에서 소결이 이루어지면 소결성의 향상 뿐만 아니라 소결체의 입자크기도 작게 유지될 수 있는 장점이 있다. 입자크기가 작으면 핵반응에 의해서 생기는 삼중수소가 소결체 밖으로 쉽게 방출될 수 있기 때문에 삼중수소 방출효과를 높일 수 있다.

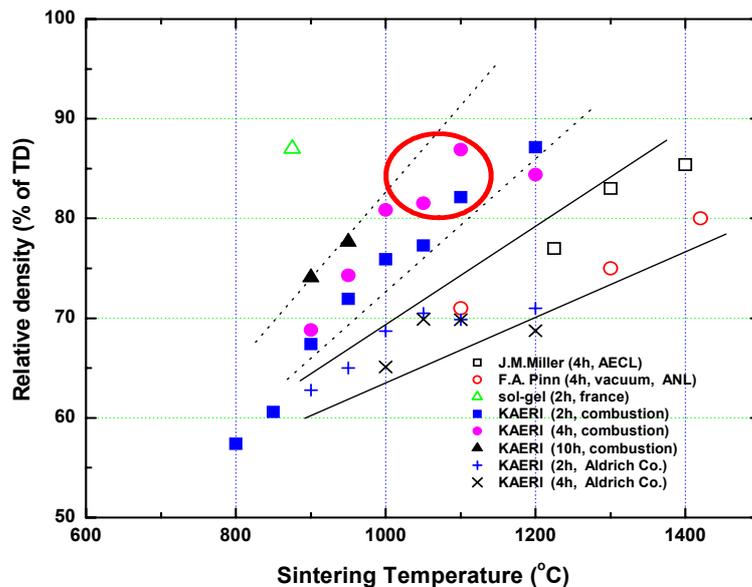


Fig. 5. Sintered densities of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  powders prepared by different methods.

#### 4. 요약

가) 우레아만을 연료로 사용한 경우는  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$  결정상이 형성되지만, 반응에 재현성이 부족하였고 미반응물이 많이 잔존하였다. 반면, 구연산만을 사용한 경우에는 저온상인  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$  상이 형성되었다. 우레아와 구연산을 혼합연료로 사용하면  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$  분말이 쉽게 합성되었고, 반응의 재현성이 우수하고 미반응물이 없었다.

나) 연료 양이 화학정량에 1/2만 첨가되면 연소반응의 온도가 낮고 또한 연소반응이 완전하게 이루어지지 않아서 결정성이 결여된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말과 미반응물로 인한  $\text{TiO}_2$  (anatase) 분말이 형성 되었다. 반면, 화학정량의 연료나 과량의 연료에서는 급격한 반응과 더불어  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 의 결정상이 잘 합성되었다.

다) 침전연소법으로 합성된 분말은  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상과 Li 과량상인  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ 이 존재하였으며,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하면 Li 과량 상은 사라지고,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  단일상이 되었다.

라) 합성된 분말은 평균 입자크기가 20~30 nm 크기의 초미세입자이었으며,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  소결체의 소결밀도는 동일온도에서 10~15 %정도 높았으며, 같은 소결밀도를 얻기 위해서는  $200^\circ\text{C}$  이상 소결온도를 낮출 수 있었다.

### 참고문헌

1. A.R.Raffray, M.Akiba, V.Chuyanov, L.Giancarli and S.Malang, J.Nucl.Mater, 307-311, 21-30 (2002).
2. J.D.Lulewicz and J.P.Joulin, in The 11th International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interaction, Dec. 15~17, Tokyo, Japan (2003)
3. P.Kennedy, S.Broughton and S.D.Preston, in Ceramics Today - Tomorrow's Ceramics, edited by P.Vincenzini, pp 3059-3068, Elsevier Sci. Pub. (1991).
4. O.Renoult, J.-P.Boilot, J.-P.Korb and M.Boncoeur, J. Nucl. Mater., 223, 126-134 (1995).
5. S.R.Jain and K.C.Adiga, Combustion and Flame, 40, 71-79 (1981).
6. H.K.Park, Y.T.Moon, D.K.Kim and C.H.Kim, J. Am. Ceram. Soc., 79[10], 2727-32 (1996).
7. Y.Zhang and G.C.Stangle, J. Mater. Res., 9, 1997-2004 (1994).
8. L.A.Chick, L.R.Pederson, G.D.Maupin, J.L.Bates, L.E.Thomas and G.J.Exarhos, Mater. Lett., 10[1.2] 6 (1990).
9. G.P.Wyers and E.H.P.Cordfunke, J. Nucl. Mater., 168, 24-30 (1989).