

자발착화연소법으로 합성된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  세라믹 증식재분말 특성

정충환, 박지연, 오석진, 이민용, 홍계원  
한국원자력연구소

김도경, 김종희  
한국과학기술원

요 약

핵융합로 증식재용  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말을 자발착화연소합성법으로 합성하였다. Li질산염과 Ti질산염이 혼합된 전구용액은 연소반응을 위하여 가열되는 동안 침전물이 형성 되었지만 카르복실산기(carboxylic acid group)와 아민기(amine group)를 지닌 글라이신(glycine)이나 카르복실산기만을 가진 구연산(citric acid)과 아민기만을 가진 우레아(urea)를 혼합한 연료를 사용한 경우에는 연소합성반응이 일어나 분말을 쉽게 합성할 수 있었다. 또한 형성된 분말은 별도의 하소공정이 없더라도 원하는 결정상이 형성되었으며, 합성된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말은 비표면적이  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 약 30nm의 크기를 지닌 미세한 입자이었다.

1. 서 론

핵융합로 증식재는 핵반응을 통해서 삼중수소를 만들 수 있는 물질인 Li계 화합물 중에서 Li의 산화물, 액체금속, 용융 금속염이 고려될 수 있으나, 삼중수소의 방출능력, 고온 열물리, 화학적, 기계적 성질과 조사거동 등으로 인하여  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 와 같은 산화물이 유망한 후보재로 연구되고 있다[1-3].  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ 는 내팽윤성(swelling resistance)이 우수하고, 높은 용점, 넓은 운전온도, 조사거동 등의 장점을 지니고 있으나, 삼중수소 방출거동이 나쁜 단점이 있다.  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 는 안정성이 우수하고, 삼중수소 방출 거동이 뛰어나나 조사 후에 열의 발생과 지르코늄 원소가 방사화되는 문제점을 지니고 있다. 최근에는 여러 Li계 산화물에 비하여 삼중수소의 방출능력이 우수하고 다른재료와의 반응이 적으며 조사거동이 뛰어난  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 를 증식재로 고려하여 연구가 진행중이다[4,5].

일반적으로 세라믹 재료는 소결 전의 출발분말의 크기와 분포, 성분 등이 재료의 특성에 중요한 영향을 미친다. 고상 반응법은 공정이 간단하나 미세하고 균일한 조성의 분말을 얻기 힘들고, 고온 하소반응으로 인하여 강한 결합의 응집체가 형성된다. 따라서 최근에는 습식 화학법[6-9]을 이용한 분말 제조 방법이 주목 받고 있다. 이 방법들로 제조된 분말은 고순도이며 조성이 균일하고 입자의 크기는 작지만 원료로 사용되는 Alkoxide등이 고가라

는 단점과 생성된 물질이 비정질 상을 이루고 있기 때문에 결정질의 분말을 얻기 위해서는 고온에서의 부가적인 하소 과정이 필요하게 된다. 따라서 부가적인 하소 공정 없이 결정상을 바로 얻을 수 있는 분말 합성 방법의 연구가 필요하다. 이를 해결하기 위하여 본 연구에서는 산화/환원 반응을 이용한 자발착화연소합성법으로 분말을 제조하였다. 이 방법은 연료 및 금속염의 자체 연소에 의한 열을 이용, 고온에서의 반응을 유지시켜 최종생성물을 합성하는 방법이다[10-12]. 이 방법은 액상에서의 분자간의 반응과 분말합성시 발생하는 많은 양의 가스에 의해 생성분말이 미세하고, 반응시간이 매우 짧으며, 결정질의 분말이 얻어지므로 별도의 하소공정 없이 결정질의 분말을 얻을 수 있다는 장점과 복잡하고 거대한 반응기를 사용할 필요가 없기 때문에 설비비 감소등의 부가적인 잇점이 있다. 본 연구에서는 자발착화연소합성법을 통하여  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  세라믹스 삼중수소 증식재분말을 합성하여 그 분말의 특성과 최적의 연소조건을 찾기 위하여 연료의 조성조건 및 소결조건을 찾아보았다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 Li와 Ti의 원료로  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  와  $\text{LiNO}_3$ 를 각각 사용하였으며, 연료로는 글라이신, 우레아 및 구연산과 혼합연료를 사용하였다.  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 는 0.5M의 수용액으로 제조하여 사용하였으며, 출발원액으로  $\text{TiCl}_4$ 을 사용하였다. 증류수가 용매인  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  용액에  $\text{LiNO}_3$  와 연료를 첨가하여 연소합성에 필요한 전구용액을 제조하였다. 전구용액을 계속 교반하면서 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하면 점도와 산성도가 높은 농축액이 형성되며, 이 농축액에서 연료가 분해 또는 발화되는 온도에 도달되면 연료는 자연발화 되어서 연소되며 동시에 금속 질산염과의 산화/환원반응이 지속적으로 진행되어 산화물 분말이 형성된다. 금속염과 연료가 타면서 높은 열을 제공하게 되며 발생하는 기체는  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하게 된다. 연료와 금속질산염의 첨가량은 S.R. Jain[13]등이 제안한 반응계의 반응식에 따른 계산법에 의해서 전체 반응물 중에서 즉 연료와 금속질산염의 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valence)와 환원될수 있는 원자가(reducing valence)를 계산하여 조절하였다.

자발착화 연소합성법으로 얻어진 분말특성은 X-선 회절분석, 주사(투과) 전자현미경을 사용하여 분석하였고, 분말의 비표면적은 질소흡착을 통한 BET 방법으로 측정하였다. DSC/TG 분석을 통하여 반응양상을 알아보고, 분말을 성형한 후 소결거동 분석을 위하여 Dilatometer를 이용하여 수축거동을 관찰하였으며, 소결은 700~1000℃ 사이에서 2~10시간 동안 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

연소합성법에 의한 분말제조시 반응하는 연료의 종류와 조성은 연소반응 전체의 반응성과 결정상 형성에 큰 영향을 준다. 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 연료의 종류, 조성 및 양에 따라서 다르게 나타난다. 본 연구에서는 3가지 다른 연료에 대해서 고찰하였다. 각각의 질산염에 대한 연료의 종류에 따른 연소거동을 표 1에 나타내었다. 질산염과

연료비는 모두 화학정량적인 조성을 선택하였다. Li질산염은 우레아를 연료로 사용한 경우는 반응이 일어나지 않았지만 구연산이나 글라이신을 연료로 사용한 경우는 매우 강한 반응을 일으키면서 분말이 형성되었다. 그러나 형성된 분말은  $\text{Li}_2\text{O}$  분말이 아니라  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  가 형성되었다. 이는 Li의 산화물은 탄소와 쉽게 반응하는 성질이 있기 때문에 연소반응 중에 연료로 사용된 구연산이나 글라이신이 함유하고 있는 탄소에 의해서 형성된 것으로 생각된다. Ti질산염의 경우는 우레아와는 반응하지 않았지만 구연산과 글라이신과는 약한반응을 나타내었다. 그러나 형성된 모든 상은 저온상인 anatase상이다. 이것은 약한 연소반응에 의해서 반응온도가 낮았기 때문이라고 사료된다.

표 2에  $\text{LiNO}_3$ 와  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합체의 연료의 종류와 조성에 따라 연소거동을 나타내었다. 아민기만을 소유한 우레아를 연료로 사용한 경우는 연소반응이 일어나지 않았다(mark A). 그러나 혼합연료를 사용한 경우는 강한 연소반응후  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 가 형성되었다(mark C). 그리고 구연산이 더 많이 첨가된 경우(mark D) 연소반응은 약하였지만  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 의 결정상이 형성되었다. 구연산(mark E)만이 연료로 사용된 경우는 매우 약한 반응이 오랜시간 동안 지속되었으며 전체적인 반응온도는 육안관찰상으로 매우 낮은 온도이었다. 결과적으로 우레아만을 연료로 사용한 경우는 연소반응을 일으키는 구동체의 결여로 연소가 일어나지 않았지만, 우레아와 구연산이 혼합된 혼합연료로 사용한 경우에는 적절한 연소 구동력으로 고온의 반응이 형성되어 산화물 분말이 합성되었다. 특히 우레아와 구연산이 정량적으로 동량이 첨가된 경우에는 강한 발열반응이 발생했으며, 고온의 반응온도를 나타내었다. 형성된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말의 비표면적은  $17\text{m}^2/\text{g}$  이었으며, 구연산의 함량이 상대적으로 많은 혼합연료로 연소합성된 분말의 비표면적은 다소 높은 값을 나타내었다. 이는 연소반응시 반응온도의 차이로 인하여 형성된 분말의 응집성의 차이에 의한 것으로 생각된다.

그림 1에 각 연료조성에 따라 형성된 분말의 X선 회절분석결과를 나타내었다. 글라이신을 연료로 사용한 경우에는 매우 강한 연소반응이 강한 불꽃과 함께 일어났으며 비표면적이  $13.5\text{m}^2/\text{g}$ 인 미세한  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  결정이 생성되었다. 글라이신은 한분자내에 아민기와 카르복실산기를 동시에 가지고 있기 때문에 연소반응시 연소에 관여되는 구동력의 증가로 강한 연소반응이 일어났을 것으로 생각되며, 연소반응의 온도가 높아서 생성된 분말의 비표면적이 다른 연료보다 다소 낮은 값을 나타내었다. 그림 2는 연소합성된 분말의 전형적인 미세구조를 나타내고 있다. 약하게 결합된 응집체 형태이며 응집체 표면은 많은 기공이 존재함을 알 수 있다. 겉보기에는 부서부서한 망목형태의 덩어리를 이루고 있으며, 그 결합력이 매우 약하여 약간의 힘에도 쉽게 부서졌다. 이 연소반응은 산화/환원의 반응에 의해서 이루어지고, 반응중에 기체 발생(이론적으로는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )이 많기 때문에 반응후 얻어지는 분말은 매우 미세하거나 약하게 결합된 응집체를 이루고 있다. 입자입자의 크기와 모양을 투과전자현미경으로 관찰하였다 (그림 3). 크기가  $20\sim 30\text{nm}$  정도의 구형의 분말이 형성되어 있으며 약한 응집체를 이루고 있다. 입자크기는 X선 회절분석 결과에서 부터 계산한 값과 비슷하였다. 분말의 회절사진은 확실히 구별할 수 있는 원형의 회절원이 보이므로 이 분말들은 모두 입자크기가 미세한 나노결정체임을 알 수 있다. 연소합성시 연소의 온도와 흡열 및 발열반응에 대해서 알아보기 위하여 DSC 분석을 행하였다.  $208^\circ\text{C}$ 에서 강한 발열퍼크가 형성

된 점으로 보아 이 온도에서 연료와 질산염과의 산화/환원 반응이 발생한 것으로 보인다. 한편 glycine을 연료로 사용하여 연소합성된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말의 DTA/TG 분석 결과로부터 연소합성된 분말은 상온에서 1000°C까지 특정한 발열이나 흡열과정이 없고 무게감소도 5%이하로 줄어든 것으로 보아서 연소합성반응으로 생성된 분말은 완전한  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  결정을 이루었다고 생각된다. 그림 4는 glycine을 연료로 사용하여 연료의 첨가량을 변화시켜 생성되는 분말의 X선 회절분석 결과이다. 연료가 적게 첨가된 경우는 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 연료가 많이 첨가된 경우는 연소 구동체의 증가로 활발한 반응이 일어났다. 그림 5는 연소합성된 분말, 고상반응법으로 제조된 분말 및 상용분말(Aldrich Co 제조)을 사용하여 성형한 후 소결시 선수축변화를 알아보기 위하여 Dilatometer 분석을 행한 것이다. Aldrich사에서 제조된 분말과 고상반응법으로 제조한 분말의 선수축 변화는 거의 비슷한 양상을 보였으며, 선수축이 15% 이내이었으나, 연소합성법으로 제조된 분말의 성형체는 20%이상의 선수축을 나타내었다. 또한 수축이 시작되는 온도가 600°C 근처에서 시작되는 것으로 보아서 기존의 상용분말이나 고상반응법으로 제조된 분말보다 낮은 온도에서 소결이 진행되는 것을 알 수 있었다. 이는 분말자체가 매우 미세하여 수축이 많이 일어난 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

연소합성법을 이용하여 미세한  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말을 제조하였으며, 연소합성시 사용하는 연료의 종류와 양 및 조성에 따라서 형성되는 분말의 특성이 다르게 나타났다. 연료로는 아민기와 카르복실산기가 적절히 혼합된 우레아와 구연산의 혼합연료와 양쪽성 분자인 글라이신을 사용하였을 경우에 활발한 연소반응을 보면서 분말이 합성되었다. 연소합성된 분말의 모양은 연소시 가스의 분출방향과 불꽃의 방향에 따라서 불규칙한 미세구조를 나타내었다. 또한 형성된 분말은 별도의 하소공정이 없더라도 원하는 결정상이 형성되었다. 합성된  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말은 비표면적이  $15\text{m}^2/\text{g}$ 으로 약 30nm의 크기를 지닌 미세한 입자이었다. 연소합성된 분말의 소결은 낮은 온도에서부터 시작되었다.

#### 5. 참고문헌

1. C.E.Johnson, K.R.Kummerer and E.Roth, J. Nucl. Mater., 155/157, 188-201 (1988)
2. T.Kuroda et al., JAERI- M-91-133 (1991)
3. C.E.Johnson, in Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, edited by P.Vincenzini, pp 3029-3039, Elsevier Sci. Pub. (1991).
4. J.P.Kopasz, J.M.Miller and C.E.Johnson, J. Nucl. Mater., 212/215, 927-931 (1994)
5. O.Renoult, J.-P.Boilot, and M.Boncoeur, J. Nucl. Mater., 223, 126-134 (1995).
6. S. Hirano, T. Hayashi, and T. Kageyama, J. Am. Ceram. Soc., 70[3] 171-74 (1987).
7. M.A.Valenzuela, and V.H.Lara, J. Am. Ceram. Soc., 79[2] 455-460 (1996).
8. O.Renoult, J.-P.Korb and M.Boncoeur, J. Am. Ceram. Soc., 77[1] 249-253 (1994).

9. Y.C.Kang, S.B.Park and S.W.Kwon, J. Colloid and Interface Sci., 182, 59-62 (1996)
10. L. A. Chick, and J. L. Bates, pp. 117-126 in Proc. 15th Annual Conference of Fossil Energy Materials (1991).
11. J.J.Kingsley, K.Suresh and K.C.Patil, J. Mater. Sci., 25, 1305-1312 (1990).
12. P.Ravindranathan and K.C.Patil, J. Mater. Sci., 22, 3261-3264 (1987).
13. S.R.Jain, K.C.Adiga and V.R.Pai Vernekar, Combust. Flame, 40, 71-79 (1981)

Table 1. Combustion Behaviours of  $\text{LiNO}_3$  and  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  with Various Fuels

Reactant composition (stoichiometric)		Reactivity	Phase
$\text{LiNO}_3$	Urea	no reaction	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiNO}_3$ crystalline
	Citric acid	very explosive	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ crystalline
	Glycine	very explosive	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ crystalline
$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$	Urea	no reaction	Anatase
	Citric acid	weak reaction	Anatase
	Glycine	weak reaction	Anatase

Table 4-2. Effect of Fuel Types and Compositions on the Synthesis of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  Powder

Composition of the fuel (for 1mol of $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ )			Reactivity	Phase (XRD)	Remark	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Urea	Citric acid	Glycine				
10/3	-	-	no reaction	$\text{LiNO}_3, \text{TiO}_2(\text{anatase})$	A	-
8/3	2/9	-	no reaction	$\text{LiNO}_3, \text{TiO}_2(\text{anatase})$	B	-
5/3	5/9	-	strong reaction	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	C	17.01
2/3	8/9	-	moderate reaction	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (impurity)	D	19.23
-	10/9	-	weak reaction	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (impurity)	E	-
-	-	20/9	strong reaction	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	F	13.50

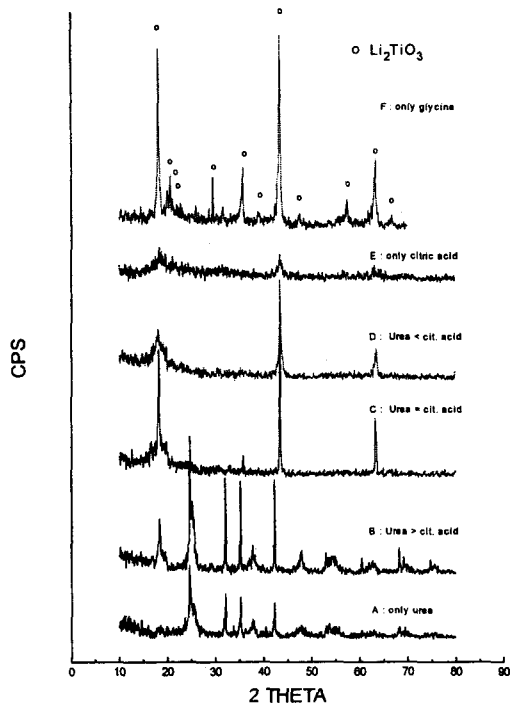


Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized powders with various fuel type and composition



Fig. 2. SEM micrograph of the as-synthesized  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  powders with glycine fuel



Fig. 3. Bright-field TEM micrograph and SAD pattern of the as-synthesized  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  powders with glycine fuel

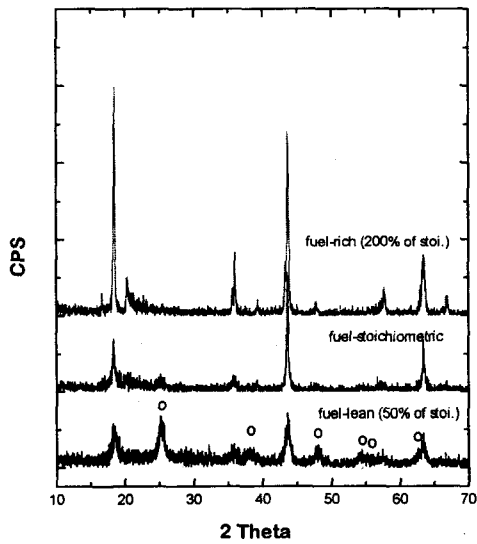


Fig. 4 XRD patterns for  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  combusted under three glycine/nitrate ratio. (Stoichiometric and rich burn produced crystalline LT only and Fuel-lean produce mainly  $\text{TiO}_2$  (open circle: anatase) and LT phase.)

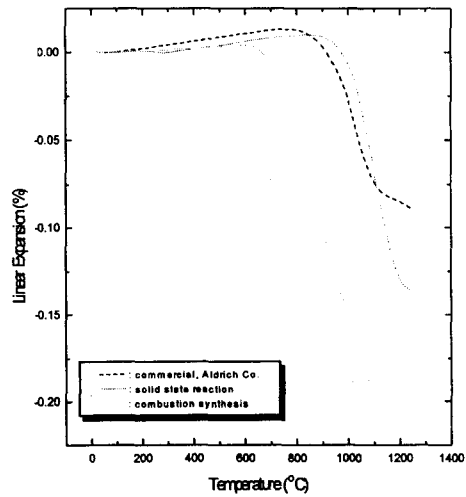


Fig. 5. Linear expansion curves of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pellets heat-treated up to  $1300^\circ\text{C}$