

## 새로운 파이로클로어의 합성 및 결정화학적 특징

### Synthesis and Crystal Chemistry of New Actinide Pyrochlores

장영남 (Young-Nam Jang)\* · 채수천 (Soo-Chun Chae)\* ·  
배인국 (In-Kook Bae)\* · Sergey V. Yudintsev\*\*

\*한국지질자원연구원 지질연구부  
(Division of Geology, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea,  
Email: crystal@kigam.re.kr)

\*\*러시아 광물광상연구소  
(Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography Mineralogy and Geochemistry, Moscow, Russia)

요약 : CaO-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, CaO-UO<sub>2</sub>(ThO<sub>2</sub>)-ZrO<sub>2</sub>, CaO-UO<sub>2</sub>(ThO<sub>2</sub>)-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 및 CaO-ThO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 계에서 새로운 파이로클로어(A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 상을 합성하였다. 초기물질은 200~400 Mpa로 가압하였고, 공기중에서 4~8시간 동안 1500~1550℃로, 그리고 일부 상인 경우, 산소분위기에서, 5~50시간 동안 1300~1350℃로 소결하였다. 생성물은 XRD, SEM/EDS 및 TEM으로 특성을 분석하였다. CaCeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaThZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (Ca<sub>0.5</sub>GdTh<sub>0.5</sub>)(ZrTi)O<sub>7</sub>, (Ca<sub>0.5</sub>GdU<sub>0.5</sub>)(ZrTi)O<sub>7</sub> 및 CaThSn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 인 조성의 파이로클로어가 주요상으로써 합성되었으며, 부수적으로 형석구조를 갖는 상이 관찰되었다. 그러나 CaUZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 (Ca<sub>0.5</sub>GdU<sub>0.5</sub>)Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>인 경우, 파이로클로어 대신 형석구조를 가진 상들이 안정하게 존재하였다. 따라서 위의 다성분계에서 안정되는 결정구조는 악티나이드와 란타네열 원소 (이하 Ln)의 결정화학적 특성에 의존하였다.

주요어 : 파이로클로어, 악티나이드, 브래너라이트, 페롭스카이트

**ABSTRACT** : New pyrochlore-type phases(A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) were synthesized in the systems: CaO-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, CaO-UO<sub>2</sub>(ThO<sub>2</sub>)-ZrO<sub>2</sub>, CaO-UO<sub>2</sub>(ThO<sub>2</sub>)-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and CaO-ThO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>. The starting materials were pressed with the pressure of 200~400 MPa and sintered at 1500~1550℃ for 4~8 hours in air and at 1300~1350℃ for 5~50 hours under oxygen atmosphere. The products were characterized using XRD, SEM/EDS and TEM. In the bulk compositions of CaCeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaThZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (Ca<sub>0.5</sub>GdTh<sub>0.5</sub>)(ZrTi)O<sub>7</sub>, (Ca<sub>0.5</sub>GdU<sub>0.5</sub>)(ZrTi)O<sub>7</sub> and CaThSn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pyrochlore was the major phase, together with other oxide phase of fluorite structure. In the samples with target compositions CaUZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Ca<sub>0.5</sub>GdU<sub>0.5</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pyrochlore was not identified, but a fluorite-structured phase was detected. The formation factor as the stable phase depended on crystal chemical characteristics of the actinide and lanthanide elements of the system concerned.

**Key words** : pyrochlore, actinide (An), brannerite, perovskite

#### 서론

고준위 핵폐기물의 고정화 연구는 지난 40여년 동안 미국, 호주, 러시아 등 주로 선진국에서 수행되어 왔다(Lutze and Ewing, 1988; Ewing

*et al.*, 1996; Ewing, 1999). 고준위 핵 폐기물에 포함되어있는 악티나이드 계열 원소(이하 An으로 표기)의 반감기는 <sup>239</sup>Pu (2.44×10<sup>4</sup>년)와 같이 매우 길기 때문에 반드시 결정질 매트릭스를 이용하여 고정화해야 한다. Pu, Gd 및 Hf 등

의 An을 고정화를 위한 새로운 물질로써 파이로클로어(pyrochlore,  $A_2B_2O_7$ )가 가장 유망하므로, 미국에서는 80~90 Vol. %의 파이로클로어와 5~10 Vol. %의 금홍석(rutile) 및 브래너라이트(brannerite,  $UTi_2O_6$ )로 구성된 매트릭스를 제조하여 파이롯트 스케일 규모로 실험이 수행되고 있으며, 곧 실용화 될 전망이다(Vance *et al.*, 1995; Ebbinghaus *et al.*, 1998). Ti-파이로클로어( $Gd_2Ti_2O_7$ )는 핵종의  $\alpha$ -붕괴에 의해 800년 이내에 비정질화되지만 Zr-파이로클로어( $Gd_2Zr_2O_7$ )는 천만년 정도 동안 비정질화되지 않는 탁월한 방사성 안정도와 내구성을 가진 것으로 조사되었다(Wang *et al.*, 1999; Weber and Ewing, 2000). 또한, 장주기 고준위 폐기물의 고정화를 위한 매트릭스의 선결조건은 An, 희토류(REE) 및 Zr 등과 높은 치환력을 가져야 한다는 점이다.

파이로클로어는 격자상수 a가 형석의 2배인 등축정계( $Fd3m$ ,  $Z=8$ )에 속하며(Belov, 1950), 형석구조 중 음이온의 1/8이 결핍되어 있어, 결과적으로 화학양론적 조성은 4개의 형석격자로부터 변형된  $^{VIII}A_2^{VI}B_2^{IV}O_6^{IV}X$ 로 표현된다. 여기서 A와 B는 양이온을, 그리고 X는 부가적인 음이온을 지시한다. 현재까지 An을 함유하고 있는 500개 이상의 파이로클로어가 합성되었다(Isupov, 1958; Aleshin and Roy, 1962; McCauley, 1980; Chakoumakos and Ewing, 1985; Vance *et al.*, 1995; Ebbinghaus *et al.*, 1998; Raison *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999; Begg *et al.*, 2001). 파이로클로어 구조의 안정성 여부는 A 및 B 자리에 위치할 양이온의 종류에 의해 좌우되는데(Isupov, 1958; Aleshin and Roy, 1962; McCauley, 1980; Chakoumakos and Ewing, 1985; Raison *et al.*, 1999; Begg *et al.*, 2001), 이온반경비( $R_A:R_B$ )가 1.46~1.8 범위로 한정되므로(Raison *et al.*, 1999), An을 포함하고 있는 파이로클로어의 화학조성에 큰 영향을 미친다.

An, 희토류 및 Zr을 포함한 파이로클로어 타입의 상  $[(CaA^{4+})B^{4+}_2O_7]$ 들 중, 특히, 화학양론적 조성을 갖는 상들에 주목하여, 결정구조 내의 A와 B 위치에 다양한 원소( $A^{4+}$ : Ce, Th, U;  $B^{4+}$ : Ti and Zr)를 치환시킨 9개의 새로운 An을 함유하고 있는 파이로클로어(An:pyrochlore)를 합성하여 결정화학적 특성을 평가하였다.

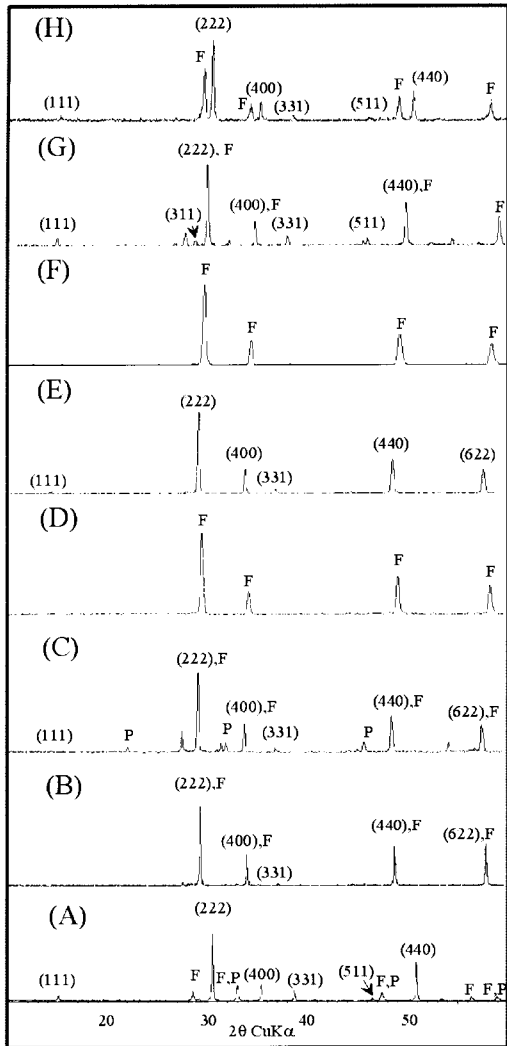
## 실험조건

출발물질은 3N 이상의 고순도의 2성분계 화합물을 아게이트 몰타르(agate mortar)에서 혼합하여 이를 200~400 MPa로 압축 성형시켜, 직경 12~20 mm, 높이 4~5 mm인 실린더형 펠렛을 만들었다. 이 펠렛들을 알루미늄 용기에 넣고 1500~1550°C로 6~10시간 동안 소결하였다. 특히 Ce를 포함하고 있는 파이로클로어(Ce:pyrochlore)의 경우는 Ce가 +4가 상태를 유지토록 산소분위기에서 1300~1350°C로 5~50시간 동안 소결하였다. 균질화 여부를 확인하기 위해 일부 시료의 경우, 이미 한차례 소결된 시료를 다시 분말화하여 재소결하였다. 특정온도에서, 약 5~20시간 가열하였을 때, 소결시간에 따른 화학조성의 변화가 관찰되지 않는 시점을 시스템의 평형상태로 판단하였다. 생성된 시료는 DRON-4 (Russian model)과 X'pert MPD (Phillips Co.)모델의 X선 회절분석기, JSM-5300+ Link ISIS가 결합된 에너지 방출 분석기(EDS)가 장착된 주사 전자현미경, 그리고 KEVEX-5100 분석기가 장착된 투과 전자현미경(TEM; JEM-100c unit)을 사용하여 분석하였다.

## 실험결과

XRD에 의한 합성실험 결과 (Fig. 1) 및 SEM/EDS 분석결과 (Fig. 2)로부터 얻은 종합적인 분석결과를 Table 1에 표시하였다. Ti를 포함시킨 시료( $CaUTi_2O_7$  및  $CaCeTi_2O_7$ )에서는 모두 파이로클로어가 주요 상으로 존재하며, 부수적인 상으로는 브래너라이트, 페롭스카이트 및 형석구조의 산화물 등이 관찰되었다. Zr을 포함시킨 시료의 경우, 특히, Th를 포함하고 있는 시료에서 파이로클로어가 관찰되었으나, Th 대신 U를 치환한 경우에는 형석구조의 산화물이 주 구성성분으로 생성되었다. Ti와 Zr을 동시에 포함한 시료는 파이로클로어가 주요 상이지만, 형석구조의 산화물 또한 부수적으로 생성되었다.

합성된 파이로클로어의 화학조성을 정량분석한 결과, 화학양론적 조성에서 다소 이탈하였다. 이것은 시료 내의 부수적인 상인 브래너라이트, 페롭스카이트 및 형석구조의 산화물 등이 공존하는 것으로서 설명될 수 있다. 특히 Ti-파이로클로어의 경우, An 및 Ce는 부족하고, Ca



**Fig. 1.** XRD diffraction patterns for (A)  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ , (B)  $\text{CaThSn}_2\text{O}_7$ , (C)  $\text{CaThZr}_2\text{O}_7$ , (D)  $\text{CaUZr}_2\text{O}_7$ , (E)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdTh}_{0.5})\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (F)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdU}_{0.5})\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (G)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdTh}_{0.5})(\text{ZrTi})\text{O}_7$ , and (H)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdU}_{0.5})(\text{ZrTi})\text{O}_7$ . (111) : pyrochlore index, F : fluorite structured oxide, P : perovskite.

는 초과되는 화학조성상의 특성을 가지고 있었다(Table 1). Ca:(Ce or An) 원자비는 Xu 등 (2000)에서 확인된 바와 같이, 1350°C에서 소결된 Ce를 포함하고 있는 파이로클로어에서 최소치를 보였다. 이 비는 온도에 따라 증가하며, 1500~1550°C에서 가열된 U를 함유하고 있는 파이로클로어에서 최대치인 1.47을 보였다. 이러한 사실은  ${}^{\text{VIII}}\text{A}_2{}^{\text{VI}}\text{B}_2{}^{\text{IV}}\text{O}_6{}^{\text{IV}}\text{X}$ 의 구조식에서 8

배위의 A 자리는 +4가의 An 또는 Ce 이온보다는 오히려  $\text{Ca}^{2+}$ 이온에 의해 점유되기가 용이하며, 이러한 현상은 특히 고온에서 촉진되는 것으로 해석할 수 있다.

$\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  및  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ 을 제외하고, Table 1에 언급된 파이로클로어는 본 연구에서 처음 시도된 새로운 합성상이다. 파이로클로어  $\text{Ca}_{1.03}\text{Ce}_{0.99}\text{Ti}_{1.98}\text{O}_{6.98}$ 의  $d_{222}$ 에 대한 면간거리는 2.930 Å, 그리고 단위포의 체적은  $1046 \text{ \AA}^3$ 으로, 이는  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (JCPDS #23-565)와 거의 유사하다. 다른 상들의 화학식은  $\text{Ca}_{0.91}\text{Th}_{0.84}\text{Zr}_{2.25}\text{O}_{7.09}$ ,  $(\text{Ca}_{0.44}\text{GdTh}_{0.42})\text{Zr}_{2.13}\text{O}_{7.05}$ ,  $\text{Ca}_{0.92}\text{Th}_{0.92}\text{Sn}_{2.00}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_{6.96}$ ,  $(\text{Ca}_{0.47}\text{Gd}_{0.95}\text{Th}_{0.40})(\text{Zr}_{1.29}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_{7.05}$ , 그리고  $(\text{Ca}_{0.62}\text{Gd}_{0.97}\text{U}_{0.23})(\text{Zr}_{0.84}\text{Ti}_{1.34})\text{O}_{6.90}$ 이었다. 위의 5개의 파이로클로어의 단위포의 크기는 각각  $a_0=10.58, 10.56, 10.51, 10.34,$  및  $10.20 \text{ \AA}$ 이었으며 상을 구성하고 있는 양이온의 이온반경과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

Zr을 포함하는 합성상 중에서  $\text{CaThZr}_2\text{O}_7$  및  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdTh}_{0.5})\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우 A 위치에 있는 토륨을 우라늄으로 치환시켰을 때, 형석구조 산화물(FSO; Table 1)이 생성되었다. 이것은  $\text{U}^{4+}$ 의 이온반경(1.00 Å;  $R_A/R_B=1.39$ )이  $\text{Th}^{4+}$  (1.05 Å;  $R_A/R_B=1.46$ ) 보다 작기 때문이며, 결과적으로, 이온반경비가 파이로클로어 타입의 결정구조가 유지될 수 있는 범위를 벗어났기 때문이다. 이러한 경우, 6 배위의 B 자리를 점하고 있는  $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å)를 이온반경이 보다 작은  $\text{Ti}^{4+}$  (0.61 Å)로 부분치환시키면, 이온반경비가 증가하게 되어 파이로클로어 구조가 다시 안정화되었고 이때의 화학조성은  $(\text{Ca,U})(\text{ZrTi})\text{O}_7$  혹은  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdU}_{0.5})(\text{ZrTi})\text{O}_7$  (Table 1의 No. 9)으로 표현될 수 있다.

## 토 의

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  혹은  $(\text{Ca,A})\text{B}_2\text{O}_7$  (A : Ln, +3 혹은 +4가의 An) 타입의 파이로클로어 결정구조가 결정화학적으로 안정할 수 있는 조건을 분석하였다(Table 2). Ti-파이로클로어는 A가 비교적 이온반경이 작은 중희토류(HREE) 원소로 구성될 때, 그리고 Ge-파이로클로어( ${}^{\text{VI}}\text{Ge}^{4+}$ 의 이온반경이 0.53 Å으로,  $\text{Ti}^{4+}$  보다 작다)는 고압(6 GPa) 하에서, A가 이온반경이 작은 희토류 원소(yttrium group)로 구성될 때, 안정한 상으로

**Table 1.** Chemical compositions of the starting materials and pyrochlore as the product

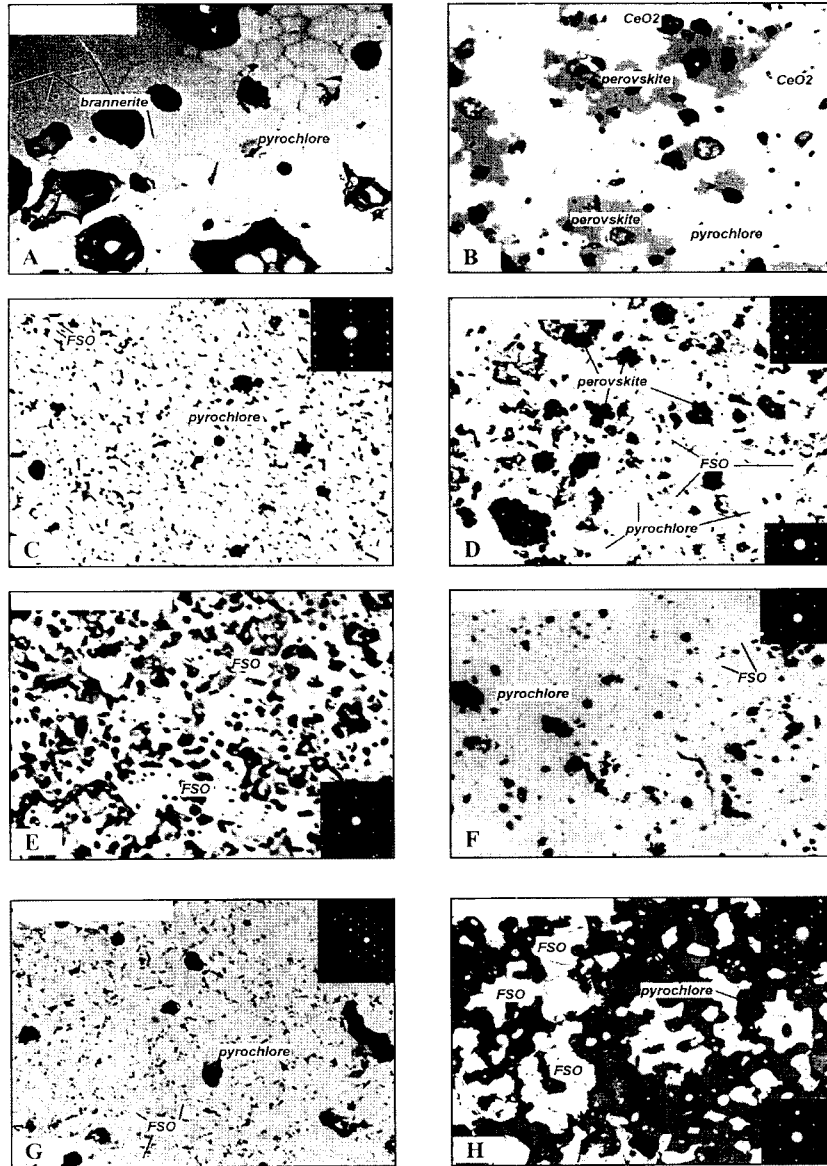
No	Starting materials	Phases identified	Composition of pyrochlore
1	CaUTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pyrochlore>brannerite	Ca <sub>1.06</sub> U <sub>0.72</sub> Ti <sub>2.22</sub> O <sub>6.94</sub>
2	CaCeTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pyrochlore>perovskite>FSO	Ca <sub>1.03</sub> Ce <sub>0.99</sub> Ti <sub>1.98</sub> O <sub>6.98</sub>
3	CaThSn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pyrochlore>>FSO	Ca <sub>0.92</sub> Th <sub>0.92</sub> Sn <sub>2.00</sub> (Fe <sub>0.08</sub> )*O <sub>6.96</sub>
4	CaThZr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	pyrochlore>perovskite>FSO	Ca <sub>0.91</sub> Th <sub>0.84</sub> Zr <sub>2.25</sub> O <sub>7.09</sub>
5	CaUZr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	FSO	-
6	(Ca <sub>0.5</sub> GdTh <sub>0.5</sub> )Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pyrochlore>>FSO	(Ca <sub>0.44</sub> GdTh <sub>0.42</sub> )Zr <sub>2.13</sub> O <sub>7.05</sub>
7	(Ca <sub>0.5</sub> GdU <sub>0.5</sub> )Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	FSO	-
8	(Ca <sub>0.5</sub> GdTh <sub>0.5</sub> )(ZrTi)O <sub>7</sub>	Pyrochlore>>FSO	(Ca <sub>0.47</sub> Gd <sub>0.95</sub> Th <sub>0.40</sub> )(Zr <sub>1.29</sub> Ti <sub>0.89</sub> )O <sub>7.05</sub>
9	(Ca <sub>0.5</sub> GdU <sub>0.5</sub> )(ZrTi)O <sub>7</sub>	Pyrochlore>FSO	(Ca <sub>0.62</sub> Gd <sub>0.97</sub> U <sub>0.23</sub> )(Zr <sub>0.84</sub> Ti <sub>1.34</sub> )O <sub>6.90</sub>

FSO fluorite-structured oxide. \*-due to contamination of batch with iron during the milling.

존재한다. Hf- 및 Zr-파이로클로어에서는 La로부터 Gd에 이르는 일반적으로 이온 반경이 큰 Ln으로 구성될 때 형성될 수 있다. Sm, Eu, Gd 등의 Ln은 예외적인 경우로서 동일한 화학조성에서 파이로클로어와 형석이 동시에 안정한 결정구조를 보여준다(Begg *et al.*, 2001). 즉 이들은 동질이상(polymorphism)을 나타내며 전이온도는 약 1800 °C이다. Pb-파이로클로어는 전혀 생성되지 않는데, 그 이유는 <sup>VI</sup>Pb<sup>4+</sup>의 이온반경(0.78 Å)이 크기 때문이며, 결과적으로, 배위수가 8인 자리를 Ln<sup>3+</sup>와 Pb<sup>4+</sup>가 공동으로 점유함으로써, 형석격자를 갖는 산화물이 형성되는 것으로 판단된다. 그러므로, Ln을 함유한 파이로클로어구조는 6배위 자리에 이온반경이 0.61 (Ti<sup>4+</sup>) 내지 0.72 Å(Zr<sup>4+</sup>)인 원소가 존재하여야 하며, 최적 이온반경은 이 범위의 중간일 것으로 사료된다. 예를 들어, Sn (r=0.69 Å)은 거의 모든 Ln을 포함한 파이로클로어 타입의 상들을 형성할 수 있다(McCauley, 1980). Tc<sup>4+</sup>의 이온반경(0.65 Å)은 Ti<sup>4+</sup>와 Sn<sup>4+</sup>의 중간이므로 파이로클로어 격자의 6배위 자리를 점할 수 있으며, 이러한 사실은 반감기가 20만년인 <sup>99</sup>Tc의 고정화에 매우 중요하다. Ln을 포함하고 있는 파이로클로어에 대한 기존의 자료들은 An을 포함하는 합성상에 대한 안정도를 예측 평가하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup>와 Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>는 이온반경이 서로 유사하므로, Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup> 등의 원소가 6배위를 취한다면 An을 포함하고 있는 파이로클로어가 형성될 수 있다. 실례로써, Cm의 경우는 적어도 4개 그리고 Am과 Pu의 경우는 3가지 형태로 산출될 수 있다(Table 2).

La부터 Nd까지의 경희토류(LREE) 원소와 Pu<sup>3+</sup>와 Am<sup>3+</sup>로 구성된 함 티탄 산화물은 단사정계 (P2<sub>1</sub>) 또는 사방정계(Pna2<sub>1</sub>) 구조를 형성하는데 그 이유는 이 원소들의 이온반경이 파이로클로어 격자형성에 필요한 이온반경보다 크기 때문이다. 그러나, 상당량의 Pu<sup>3+</sup>와 Am<sup>3+</sup>를 함유한 Ti-파이로클로어가 합성된 바 있는데 (Shoup and Bamberger, 1997), 그 이유는 이온반경이 작은 Ln에 의해 파이로클로어 구조가 안정화 된 것이다. 예를 들면, Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 16 mol% 정도의 Pu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>을 고용할 수 있으며 Ln의 반경이 감소할수록 고용능력이 증가하여 Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 22 mol% 그리고 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 경우, 33 mol%까지 증가한다. 한편, (Er,Am)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 경우, Am의 최대 고용범위는 61 mol%였다 (Shoup and Bamberger, 1997). 또한 6배위의 Ti<sup>4+</sup>이온들이 이보다 이온반경이 큰 Hf<sup>4+</sup> 또는 Zr<sup>4+</sup>에 의해 부분적으로 치환되면, Pu<sub>2</sub>(Ti,Hf,Zr)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 같은 합성상이 파이로클로어 구조로서 안정화될 수 있다(Raison *et al.*, 1999).

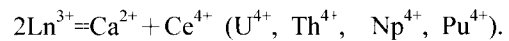
An은 결정질 상에서 다양한 전하를 가질 수 있다(Chakoumakos and Ewing, 1985; Vance *et al.*, 1995; Raison *et al.*, 1999). 공기 또는 아르곤 분위기를 사용하여 1200~1600 °C에서 합성된 시료에 있어, An은 +3가(Cm, Am) 또는 +4가(U, Np)의 전하를 가지며, Pu와 Ce는 +4가(공기 중) 또는 +3가(환원조건 하에서)로써 산출된다(Vance *et al.*, 1995; Begg *et al.*, 1997; Xu *et al.*, 2000). Pu와 Ce 사이의 차이점은 Pu는 +4가 그리고 Ce는 +3가가 더 안정하다는 점이다. 그리고 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 타입의 파이로클로어에서 An 함량 중 +4가는 +3가에 비해 항상 소량 (예



**Fig. 2.** SEM images of the ceramics with nominal stoichiometry: (A)  $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$ , (B)  $\text{CaCeTi}_2\text{O}_7$ , (C)  $\text{CaThSn}_2\text{O}_7$ , (D)  $\text{CaThZr}_2\text{O}_7$ , (E)  $\text{CaUZr}_2\text{O}_7$ , (F)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdTh}_{0.5})\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (G)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdTh}_{0.5})(\text{ZrTi})\text{O}_7$ , and (H)  $(\text{Ca}_{0.5}\text{GdU}_{0.5})(\text{ZrTi})\text{O}_7$ . Scale bars are equal to 50 nm. Insets: electron diffraction patterns for pyrochlore (top) or fluorite (bottom) lattice.

를 들어,  $(\text{Pu}^{3+}_{2-x}\text{Pu}^{4+}_x)(\text{Hf,Zr})_2\text{O}_{7+x}$ 이다(Raison *et al.*, 1999).

파이로클로어 구조 내에서 +4가인 An의 용해도를 증가시키기 위해서는  $\text{Ca}^{2+}$  등과 같은 양이온을 첨가하여 다음과 같이 전하를 보상해 주어야 한다.



위와 같은 이온 쌍과 희토류의 반경을 비교하여, 파이로클로어 결정구조 내에서 안정될 수 있는 +4가의 An과 Ce로 구성된 몇 가지 상들을 제안하고자 한다.  $(\text{Ca}^{2+} + \text{U}^{4+})$ 와  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Np}^{4+})$  쌍의 평균 이온반경은  $\text{Gd}^{3+}$ 의 것과 비슷

**Table 2.** Possible phases with pyrochlore-type structure including REEs and actinides (An) : REE<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, An<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and (Ca,An<sup>4+</sup>)B<sup>4+</sup><sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

A <sup>VIII</sup> = Ln <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> (0.61 Å)	Sn <sup>4+</sup> (0.69 Å)	Hf <sup>4+</sup> (0.71 Å)	Zr <sup>4+</sup> (0.72 Å)	A <sup>VIII</sup> = An <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> + (An,Ce) <sup>4+</sup>
La <sup>3+</sup> (1.16 Å)	-	+	+	+	
Ce <sup>3+</sup> (1.14 Å)	-	+	+	+	
Pr <sup>3+</sup> (1.13 Å)	-	+	+	+	
Nd <sup>3+</sup> (1.11 Å)	-	+	+	+	Pu <sup>3+</sup> (1.10 Å)
Pm <sup>3+</sup> (1.09 Å)	-	+	+	+	Am <sup>3+</sup> (1.09 Å)
Sm <sup>3+</sup> (1.08 Å)	+	+	+	±	Ca + Th (1.085 Å)
Eu <sup>3+</sup> (1.07 Å)	+	+	+	±	Cm <sup>3+</sup> (1.08 Å)
Gd <sup>3+</sup> (1.05 Å)	+	+	+	±	Ca + U (1.06 Å)
	+	+	+	±	Ca + Np (1.05 Å)
Tb <sup>3+</sup> (1.04 Å)	+	+	+	-	Ca + Ce (1.045 Å)
	+	+	+	-	Ca + Pu (1.04 Å)
Dy <sup>3+</sup> (1.03 Å)	+	+	-	-	
Y <sup>3+</sup> (1.02 Å)	+	+	-	-	
Ho <sup>3+</sup> (1.02 Å)	+	+	-	-	
Er <sup>3+</sup> (1.00 Å)	+	+	-	-	
Tm <sup>3+</sup> (0.99 Å)	+	+	-	-	
Yb <sup>3+</sup> (0.99 Å)	+	+	-	-	
Lu <sup>3+</sup> (0.98 Å)	+	-	-	-	

Symbols (+) and (-) indicate stable and unstable structure, respectively. Ionic radii of the cations were taken from Shannon (Shannon, 1976).

하다. 또한 (Ca<sup>2+</sup>+Th<sup>4+</sup>) 쌍의 이온반경은 Pm<sup>3+</sup> 또는 Sm<sup>3+</sup>와, 그리고 (Ca<sup>2+</sup>+Ce<sup>4+</sup>) 또는 (Ca<sup>2+</sup>+Pu<sup>4+</sup>) 쌍의 이온반경은 Tb<sup>3+</sup>와 유사하다 (Table 2). 실제로, 화학조성이 CaCeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 CaUTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 근접하는 Ti-파이로클로어, 그리고 PuO<sub>2</sub>와 NpO<sub>2</sub>을 45 wt% 포함하는 Ti-파이로클로어인 Ca(Pu,U,Zr)Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 Ca(Np,Zr)Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이 합성된 바 있다(Vance *et al.*, 1995). Ln을 포함하는 대부분의 Sn-파이로클로어의 경우, 화학식은 (Ln<sup>3+</sup><sub>2</sub> or Ca<sup>2+</sup>An<sup>4+</sup>)Sn<sup>4+</sup><sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 같이 표시할 수 있다. 이 때, 이온반경비(R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub>)는 1.55~1.60 범위이다(McCauley, 1980). An을 함유하고 있는 Sn-파이로클로어의 이온반경비도 이와 유사하며, 본 연구에서 Th-파이로클로어가 합성되었다(Table 2와 Fig. 1 및 Fig. 2).

파이로클로어의 성분과 구조 사이의 관계는 An을 고정화시키기 위한 매트릭스를 디자인하는데 있어 신중히 고려되어야 할 자료이며, 특히 복합 핵폐기물류(complex waste stream)를 처

리할 때 주의가 요망된다. Ln 및 +3가 An을 함유하고 있는 파이로클로어 구조에서 6 배위 위치에 있는 원소들의 이온반경은 0.55~0.75 Å 범위에 속해야한다. 이러한 조건을 충족하는 것에는 Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup> 및 Zr<sup>4+</sup> 등이 있다. 한편, +4가의 An이 전하보상을 위해 Ca<sup>2+</sup>와 동시에 치환되는 경우, 8배위 자리인 A 자리를 점유할 수 있다.

### 결론

An 원소를 포함하는 새로운 파이로클로어 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)를 CaO-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, CaO-UO<sub>2</sub>(ThO<sub>2</sub>)-ZrO<sub>2</sub>, CaO-UO<sub>2</sub>(ThO<sub>2</sub>)Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 및 CaO-ThO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 시스템에서 합성하여 결정화학적 특징을 분석하였다.

CaUTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 CaCeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 모두 파이로클로어가 주요 상으로 존재하며, 부수적인 상으로는 브래너라이트, 페롭스카이트, 및 형석구조의 산

화물 등이 관찰되었다. 정량분석을 한 결과, 이상적인 화학식과 비교하였을 때, Ce와 An에 관련되어 0.03~0.12(formular unit) 정도의 Ca가 초과된 것이 확인되었다. Zr을 포함시킨 시료의 경우, 특히, Th를 포함하고 있는 시료에서 파이로클로어가 관찰되었으나, Th 대신 U를 치환한 경우에는 형석구조의 산화물이 주 구성 성분으로 생성되었다. Ti와 Zr을 동시에 포함한 시료는 파이로클로어가 주요 상이지만, 형석 구조의 산화물 또한 부수적으로 생성되었다.

Ln 및 +3가 An을 함유하고 있는 파이로클로어 구조에서 6 배위 위치에 있는 원소들의 이온 반경은 0.55~0.75 Å 범위에 속해야 하며 이 범위를 벗어나면 형석구조의 산화물이 안정상으로써 존재하게 된다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원에서 수행한 기관고유사업의 일환으로 수행되었으며 이에 심심한 감사를 표한다.

## 참 고 문 헌

- Aleshin, E. and Roy, R. (1962) Crystal chemistry of pyrochlore. *J. Am. Cer. Soc.*, 45, 18-25.
- Begg, B.D., Vance, E.R., Day, R.A., Hambley, M., and Conradson, S.D. (1997) Plutonium and neptunium incorporation in zirconolite. *MRS Symp. Proc.*, 432, Pittsburgh, 325-332.
- Begg, B.D., Hess, N.J., and McCready, D. (2001) Heavy-ion irradiation effects in  $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)O_7$  pyrochlores. *J. Nucl. Mat.* 289, 188-193.
- Belov, N.V. (1950) Essays on structural mineralogy. *Miner. Iss. L'vov. Geol. Soc.*, 4, 21-34.
- Chakoumakos, B.C. and Ewing, R.C. (1985) Crystal chemical constraints on the formation of actinide pyrochlores. *MRS. Symp. Proc.*, 44, Pittsburgh, 641-646.
- Ebbinghaus, B.B., VanKonynenburg, R.A., Ryerson F.J., Vance, E.R., Stewart, M.W.A., Jostsons, A., Allender, J.S., Rankin, T., and Congdon, J. (1998) Ceramic formulaion for the immobilization of plutonium. In: *Proceedings of the International Conference HLW, LLW, Mixed Waste Management and Environmental Restoration Working Towards a Cleaner Environment*, Tuscon, AZ, CD-Rom version, Rep. N65-4.
- Ewing, R.C. (1999) Nuclear waste forms for actinides. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 96, 3432-3439.
- Ewing, R.C., Weber, W.J., and Lutze, W. (1996) Crystalline Ceramics. In: Merz, E.R. and Walter, C.E. (eds.), *Waste Forms for the Disposal of Weapons Plutonium, Disposal of Weapon Plutonium*, 65-84.
- Isupov, V.A. (1958) Geometrical criterium of the pyrochlore-type structure, *Crystallography*. 3, 99-100.
- Lutze, W. and Ewing R.C. (1988) Summary and evaluation of waste forms. In: Lutze, W. and Ewing, R.C (eds), *Radioactive Waste Forms for the Future*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, Netherlands, 699-740.
- McCauley, R.A. (1980) Structural characteristics of pyrochlore formation. *J. Appl. Phys.*, 51, 1, 290-294.
- Raison, P.E. Haire, R.G. Sato, T., and Ogawa, T. (1999) Fundamental and technological aspects of actinide oxide pyrochlores: Relevance for Immobilization Matrices. *MRS Symp. Proc.*, 556, Warrendale, 3-10.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 32 (Pt. A), 751-767.
- Shoup, S.S. and Bamberger, C.E. (1997) Synthesis of titanate-based hosts for the immobilization of Pu(III) and Am(III). *MRS Symp. Proc.*, 465, Pittsburgh, 379-386.
- Vance, E.R., Begg, B.D., Day, R.A., and Ball, C.J. (1995) Zirconolite-rich ceramics for actinide waste. *MRS. Symp. Proc.* 353, Pittsburgh, 767-774.
- Wang, S.X. Begg, B.D., Wang, L.M., Ewing, R.C., Weber, W.J., and Govidan Kutty, K.V. (1999) Radiation stability of gadolinium zirconate a waste form for plutonium disposition. *J. Mat. Res.*, 14, 4470-4473.
- Weber, W.J. and Ewing, R.C. (2000) Plutonium immobilization and radiation effects. *Science*, 289, 2051-2052.
- Xu, H. Wang, Y. Putnam R.L., Gutierrez, J., and Navrosky, A. (2000) Microstructure and composition of synroc samples crystallized from a  $CaCeTi_2O_7$  chemical system: HRTEM/EELS Investigation. *MRS Symp. Proc.* 608, Warrendale, 461-466.

2002년 2월 12일 원고접수, 2002년 2월 20일 게재승인.