

## Ca-Ce-Hf-Ti-O System에서의 파이로클로어 합성

채수천<sup>1\*</sup> · 배인국<sup>1</sup> · 장영남<sup>1</sup> · S. V. Yudintsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, <sup>2</sup>러시아 광물광상학 연구소

## Synthesis of Pyrochlore in the System of Ca-Ce-Hf-Ti-O

Soo-Chun Chae<sup>1\*</sup>, In-Kook Bae<sup>1</sup>, Young-Nam Jang<sup>1</sup> and S.V. Yudintsev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Staromonety 35, Moscow 109017, Russia

Pyrochlore was known as one of the most promising materials for the immobilization of radioactive actinide. This study includes the synthesis, phase relation and characteristics of pyrochlores ( $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $x=0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0$ ) in the system of Ca-Ce-Hf-Ti-O. The samples were prepared from high purity of starting materials under the pressure of  $400 \text{ kg/cm}^2$  at room temperature, and were sintered at  $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ . The synthesized samples were analyzed and identified with XRD. The optimal formation conditions of pyrochlores were at  $1300\sim 1500^\circ\text{C}$  under  $\text{O}_2$  atmosphere with batch compositions. During synthesis, pyrochlore, perovskite and  $\text{A}_2\text{BO}_5$  oxide were formed. The characteristics of this system is that parameter of pyrochlore was increased with the content of hafnium. This phenomenon was due to the difference of ionic size between hafnium and titanium in six coordinated site.

**Key words :** pyrochlore, perovskite, immobilization, sintering, Synroc

장주기 방사성 폐기물인 악티나이드 원소들을 고정화시킬 수 있는 파이로클로어 (pyrochlore;  $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $x=0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0$ )를 합성하여 상평형 관계 및 특성을 연구하였다. 혼합된 시료는 상온에서  $400 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후, 산소분위기에서  $1200\sim 1600^\circ\text{C}$  범위로 소결온도를 변화시키면서 소성하였다. 합성된 시료는 XRD를 사용하여 상분석을 실시하였다. 실험결과, 파이로클로어의 최적 합성조건은 산소분위기 하에서, 각각의 조성에 따라,  $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 로 매우 다양하였다. 합성시 생성된 상으로는 페롭스카이트, 파이로클로어 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물 등이 있으며, 본 계의 특성은 Hf의 함량증가에 따라 페롭스카이트 및 파이로클로어의 격자상수가 증가한다는 점이다. 이같은 현상은 육배위 자리를 차지하고 있는 Hf와 Ti의 이온반경의 차이에서 비롯된 것이다.

**주요어 :** 파이로클로어, 페롭스카이트, 고정화, 소결, 인공암석

### 1. 서 언

범세계적으로 원자력 발전에 의한 에너지 공급률이 증가되고 있으며, 국내의 경우, 거의 40%이상을 원자력 발전에 의존하고 있다. 이러한 발전의 산물로 사용 후 연료가 양산되며, 이들은 매우 유독할 뿐만 아니라 인체는 물론 후손에 까지 치명적 장애를 유발시킬 수 있는 물질이다. 따라서 이들에 대한 처리방안이 모색되

어야 한다. 또한 원자력발전에 사용되는 연료로써 우라늄의 매장량은 향후 약 60년 정도의 사용분에 불과한 실정이다. 따라서 핵폐기물의 처리는 물론 자원 확보 차원에서 새로운 에너지원의 개발과 사용후 연료의 재처리를 통한 유용 성분의 추출에 의해 자원상의 문제를 해결하여야 할 것이다. 본 연구는 핵폐기물의 재처리과정에서 파생되는 액상의 고준위 폐기물(sludges) 내에 포함된 매우 위험한 핵종원소를 고정화시킬 수 있

\*Corresponding author: chae@kigam.re.kr

는 물질의 개발에 초점을 둔 것이다.

핵폐기물을 구성하고 있는 방사성 원소를 일련의 광물조합 내에 고정화시키려는 시도는 Hatch(1953), McCarthy(1973, 1976), McCarthy와 Davidson(1975), Roy(1975, 1977)에 의해 연구된 바 있다. 그러나 현재는 borosilicate 및 aluminophosphate glass 등 유리질 매트릭스가 핵폐기물 처분에 있어 가장 널리 사용되고 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 유리질매트릭스는 시간이 경과됨에 따라 결정화가 진행되어, 핵종의 보유능력이 저하되는 등, 내구성에 있어 문제점이 제기되어 왔으며, 또한, Pu에 대하여 겨우 1 wt% 정도의 낮은 고용한계를 가진다. 이러한 단점을 해소하기 위하여, 유리질 매트릭스의 대안으로, Ringwood 등(1988)은 천연 광물 중, 방사성 원소를 성분으로 갖는 경우에도 1000년 이상까지 안정하게 존재하고 있는 것에 착안하여, 광물들로 구성된 인공암석 즉, "Synroc"을 합성함으로써 결정질 매트릭스의 효시를 이루었으며, 이후 다양한 매트릭스에 대한 연구가 수행되었다(Ringwood, 1985; Ringwood *et al.*, 1988; Vance *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 1998). 결정질 매트릭스는 실제 고준위 핵폐기물의 재처리과정에서 유래된 핵종을 결정구조 내에 고정화시킨 물질이며, 최종적으로 지질학적 적소에 안전하게 영구처분 된다. 따라서 본 연구에서는 Pu과 전하 및 이온반경이 유사한 Ce을 모조제(imitator)로 사용하여, Ca-Ce-Hf-Ti-O 계에서의 파이로클로어의 생성과정 및 최적 합성조건을 제시함으로써, 향후 고준위 핵폐기물 처리에 대한 기초 자료로써 활용되도록 하는데 목적을 두고 있다.

## 2. 연구방법

초기출발물질은  $\text{CaCO}_3$ (High Purity Chemicals, 4N),  $\text{TiO}_2$ (Rare Metallic Co. Ltd, 3N) 및  $\text{CeO}_2$ (Johnson Matthey, 3N) 및  $\text{HfO}_2$ (Addrich Co., 98%) 등 순수한 2성분계 화합물을 정밀저울로 평량하여,  $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ( $x=0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.0$ )인 조성으로 혼합하였다. 혼합된 시료는 상온에서  $400 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후,  $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$  범위에서 반응시켰다. 소결반응은 분위기를 조절할 수 있는 superkanthal 히터가 장착된 실린더형 전기로에서 20시간 동안 실행되었다. 특히 산소분위기는 파이로클로어의 생성에 필요한 Ce의 최대 전하인 +4가로 안정화시키는데 사용되었다. 합성된 시료의 격자상수 및 상동정을 위하여, 흑연 모노크로메터(monochrometer)가

부착된 Phillip사(스웨덴)의 X'pert MPD X-선 분말회절기(X-ray powder diffractometer, XRD)를 사용하였다.  $\text{CuK}\alpha$  선을 사용하였고, 가속전압 및 전류는 각각  $40 \text{ kV}$  및  $30 \text{ mA}$ 이었다. 격자상수를 측정하기 위하여 표준시료로서 Si를 첨가하였고, (111) 피크를 선택하여 파이로클로어의 최대 회절강도를 보이는 (222) 피크에 대한 d값을 보정한 후, 격자상수를 계산하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1. $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ( $x=0.2$ ) 조성으로부터 파이로클로어 합성 (Fig. 1a and Table 1)

최저 소결온도인  $1200^\circ\text{C}$ 에서, 초기물질인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  및  $\text{CeO}_2$ 가 관찰되며, 이때 이미 파이로클로어가 최대 회절강도를 보이고 있다.  $1300^\circ\text{C}$ 로 소결온도가 증가 시,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{HfO}_2$ 가 소멸되며,  $\text{CeO}_2$ 의 회절강도는 현저히 감소되는 특징을 보였으나, 온도가 증가 ( $1400$  및  $1500^\circ\text{C}$ )함에 따라 점차 페롭스카이트의 회절강도가 증가하는 경향을 보였다. XRD분석의 회절강도로부터 최적 합성조건이  $1300^\circ\text{C}$ 임을 확인하였다.

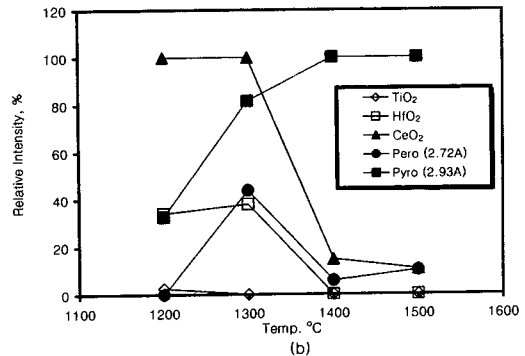
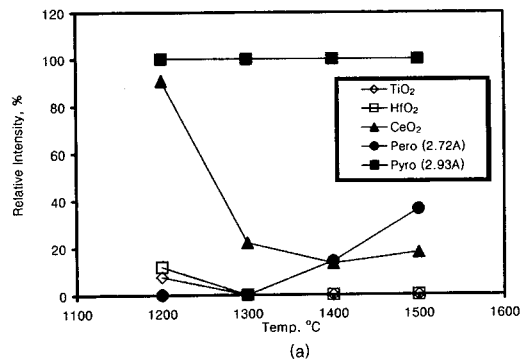


Fig. 1. Relative intensities of phases in the matrices synthesized from (a)  $\text{CaCeHf}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_7$  and (b)  $\text{CaCeHf}_{0.6}\text{Ti}_{1.4}\text{O}_7$  batch compositions. Samples were melted at  $1600^\circ\text{C}$ .

**Table 1.** Relative intensities of phases formed from various batch compositions.

No.	Composition	Temp.	TiO <sub>2</sub> (3.25)	HfO <sub>2</sub> (3.15)	CeO <sub>2</sub> (3.13)	Pero <sup>1</sup> (2.72)	Pero <sup>1</sup> (2.83)	Pyro <sup>2</sup> (2.93)	Pyro <sup>2</sup> (2.98)	Pyro <sup>2</sup> (3.02)	A <sub>2</sub> BO <sub>5</sub> (2.97)
HF-01	CaCeHf <sub>0.2</sub> Ti <sub>1.8</sub> O <sub>7</sub>	1200	8	12	91	0	0	100	0	0	0
HF-07		1300	0	0	22	0	0	100	0	0	0
HF-13		1400	0	0	13	14	0	100	0	0	0
HF-19		1500	0	0	18	36	0	100	0	0	0
HF-02	CaCeHf <sub>0.6</sub> Ti <sub>1.4</sub> O <sub>7</sub>	1200	3	34	100	0	0	33	0	0	0
HF-08		1300	0	38	100	44	0	82	0	0	0
HF-14		1400	0	0	15	6	0	100	0	0	0
HF-20		1500	0	0	11	10	0	100	0	0	0
HF-03	CaCeHf <sub>1.0</sub> Ti <sub>1.0</sub> O <sub>7</sub>	1200	0	56	100	49	0	0	12	0	0
HF-09		1300	0	31	100	39	0	0	73	0	0
HF-15		1400	0	0	29	13	0	0	100	0	0
HF-21		1500	0	0	9	8	0	0	100	0	0
HF-04	CaCeHf <sub>1.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> O <sub>7</sub>	1200	0	38	100	0	39	0	0	30	68
HF-10		1300	0	15	100	23	0	0	0	95	99
HF-16		1400	0	0	34	12	0	0	0	100	26
HF-22		1500	0	0	3	4	0	0	0	100	0
HF-28		1600	0	0	0	5	0	0	0	100	0
HF-05	CaCeHf <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>7</sub>	1200	0	17	100	0	53	0	0	48	47
HF-11		1300	0	0	50	0	21	0	0	100	38
HF-17		1400	0	0	7	0	8	0	0	100	0
HF-23		1500	0	0	0	0	6	0	0	100	0
HF-29		1600	0	0	0	0	7	0	0	100	0
HF-06	CaCeHf <sub>2.0</sub> O <sub>7</sub>	1200	0	0	100	0	70	0	0	23	22
HF-12		1300	0	0	90	0	79	0	0	100	40
HF-18		1400	0	0	20	0	26	0	0	100	10
HF-24		1500	0	0	0	0	12	0	0	100	0
HF-30		1600	0	0	0	0	17	0	0	100	0

<sup>1</sup>Pero : Perovskite, <sup>2</sup>Pyro : Pyrochlore

Figures in parenthesis indicate main peak of identified phases in Å.

### 3.2. CaCeHf<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7</sub> (x=0.6) 조성으로부터 파이로클로어 합성 (Fig. 1b and Table 1)

1200°C에서, 초기물질인 CeO<sub>2</sub>가 최대 회절강도를 나타내는 한편 TiO<sub>2</sub> 및 HfO<sub>2</sub>와 더불어, 파이로클로어 역시 관찰되었다. 1300°C로 소결온도가 증가시, TiO<sub>2</sub>가 소멸되는 대신 처음으로 페롭스카이트가 관찰되었고, 파이로클로어의 회절강도 역시 증가하였으나 HfO<sub>2</sub> 및 CeO<sub>2</sub>의 회절강도는 변화를 보이지 않았다. 보다 고온(1400 및 1500°C)으로 소결된 경우, HfO<sub>2</sub>는 소멸되었고, 또한 CeO<sub>2</sub> 및 페롭스카이트의 회절강도는 현격한 감소양상을 보여주었다.

### 3.3. CaCeHf<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7</sub> (x=1.0) 조성으로부터 파이로클로어 합성 (Fig. 2a and Table 1)

Hf와 Ti의 함량을 동일하게 첨가한 시료인 본 조성은 1200°C에서 초기물질인 CeO<sub>2</sub>가 최대 회절강도를

보였으며, HfO<sub>2</sub>, 페롭스카이트 및 파이로클로어가 존재하였다. 1300°C로 소결온도를 증가시켰을 때, HfO<sub>2</sub> 및 페롭스카이트의 회절강도는 점차 약화되지만, 여전히 초기물질인 CeO<sub>2</sub>는 최대 회절강도를 나타내며, 파이로클로어의 회절강도가 증가되는 경향을 보였다. 1400°C에서는 HfO<sub>2</sub>가 완전히 소멸하였고, CeO<sub>2</sub> 및 페롭스카이트의 급감과 더불어 최대 회절강도는 파이로클로어로부터 확인되었다. 1500°C에서는 이러한 경향이 가속되어 점차 파이로클로어를 제외하고는 나머지 상들인 CeO<sub>2</sub> 및 페롭스카이트 등이 매우 낮은 회절강도를 보였다.

### 3.4. CaCeHf<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7</sub> (x=1.4) 조성으로부터 파이로클로어 합성 (Fig. 2b and Table 1)

처음으로 Hf가 Ti의 함량을 초과한 본계에서 1200°C로 소결시킨 경우, 초기물질인 HfO<sub>2</sub>가 관찰되었

으며,  $\text{CeO}_2$ 가 최대 회절강도를 보였다. 그리고 파이로클로어, 페롭스카이트 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물(이는 JCPDS No. 34-1333:  $\text{Er}_2\text{TiO}_5$ 와 회절패턴이 거의 동일함) 등 다양한 상들이 공존하였다. 본 온도에서의 특징은 페롭스카이트의 최대 회절강도를 나타내는 저면간격( $d=2.83 \text{ \AA}$ ; 실제로는  $d=2.80\sim 2.83 \text{ \AA}$ )이 전술한  $x=0.2\sim 1.0$ 의 범위에서 나타나는 것( $d=2.72 \text{ \AA}$ ; 실제로는  $d=2.70\sim 2.73 \text{ \AA}$ )과 차이를 보인다는 점이다(Table 1).  $1300^\circ\text{C}$ 에서, 파이로클로어 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$ 는  $\text{CeO}_2$ 와 더불어 거의 최대 회절강도를 보인 반면,  $\text{HfO}_2$ 의 회절강도가 감소하였다. 또한 페롭스카이트는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었던  $d=2.83 \text{ \AA}$ 의 저면간격 대신  $d=2.72 \text{ \AA}$ 인 저면간격을 가지고 있었다. 이러한 현상은  $1300^\circ\text{C}$  이상에서 존재하는 페롭스카이트가 모두  $d=2.72 \text{ \AA}$ 이라는 점으로부터 볼때,  $1200^\circ\text{C}$ 가 본 계의 페롭스카이트의 형성에 있어 불안정한 조건임을 지시하는 것이다. 온도가 상승( $1400$  및  $1500^\circ\text{C}$ )함에 따라  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , 페롭스카이트 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물이 감소 또는 소멸하였다. 또한  $1600^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{CeO}_2$ 가 완전히 소멸한 반면,

페롭스카이트와 파이로클로어는  $1500^\circ\text{C}$ 와 대동소이 하였다.

### 3.5. $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ( $x=1.8$ ) 조성으로부터 파이로클로어 합성 (Fig. 3a and Table 1)

$1200^\circ\text{C}$ 에서 초기물질인  $\text{HfO}_2$ 가 관찰되었으며,  $\text{CeO}_2$ 는 최고 회절강도를 보였다. 또한 페롭스카이트, 파이로클로어 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물이 관찰되었다.  $1300^\circ\text{C}$ 에서,  $\text{HfO}_2$ 가 소멸되었고,  $\text{CeO}_2$  및 페롭스카이트가 급감한 반면, 파이로클로어는 최대 회절강도를 나타내었다. 온도의 상승( $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ )에 따라 점차  $\text{CeO}_2$ , 페롭스카이트 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물 등이 감소 또는 소멸되었다.

### 3.6. $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ( $x=2.0$ ) 조성으로부터 파이로클로어 합성 (Fig. 3b and Table 1)

$1200^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CeO}_2$ 가 최고 회절강도를 보였으며, 페롭스카이트, 파이로클로어 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물이 관찰되었다.  $\text{CeO}_2$ 의 회절강도는  $1300^\circ\text{C}$ 에서 다소 감소되는 경향을 보인 반면, 페롭스카이트와  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물은 다

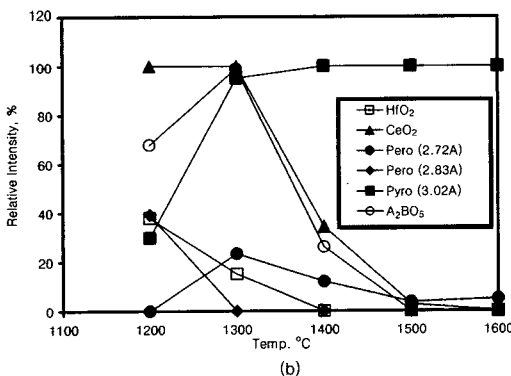
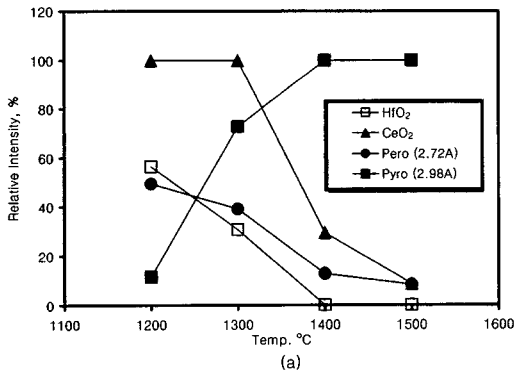


Fig. 2. Relative intensities of phases in the matrices synthesized from (a)  $\text{CaCeHf}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_7$  and (b)  $\text{CaCeHf}_{1.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_7$  batch compositions. Sample synthesized from (a) batch composition was melted at  $1600^\circ\text{C}$ .

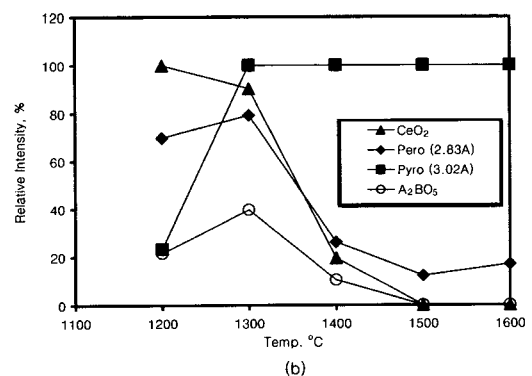
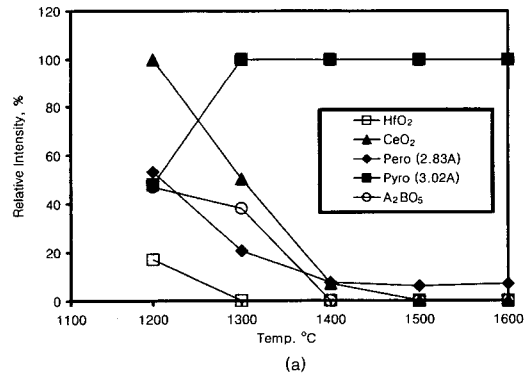


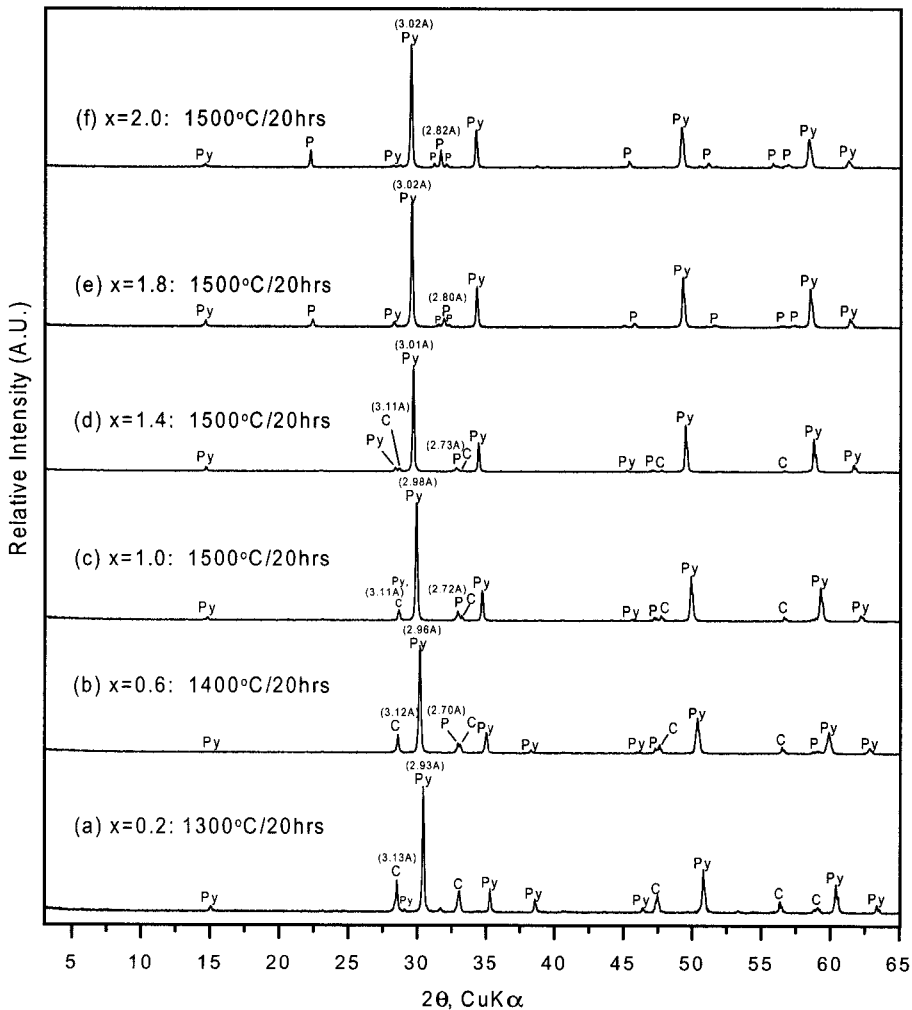
Fig. 3. Relative intensities of phases in the matrices synthesized from (a)  $\text{CaCeHf}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$  and (b)  $\text{CaCeHf}_{2.0}\text{O}_7$  batch compositions.

소 증가되었으며, 파이로클로어는 최고 회절강도를 보였다. 이로부터 온도가 상승함에 따라,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물, 페롭스카이트가 감소되며,  $1500^\circ\text{C}$  이상에서는 최대회절 강도를 보이는 파이로클로어와 더불어 페롭스카이트 만이 관찰되었다.

상술한 각 조성에서의 파이로클로어의 최적 합성조건은  $x=0.2$ 인 경우  $1300^\circ\text{C}$ ,  $x=0.6$ 인 경우  $1400^\circ\text{C}$ 이며,  $x=1.0$  이상인 경우에는  $1500^\circ\text{C}$ 로 비교적 높은 온도에서 안정된 광물임을 확인하였다. 또한 각 계에서의 파이로클로어는 최적합성 조건에서조차 단일상이 아닌 소량의  $\text{CeO}_2$  또는 페롭스카이트와 공존하였으며,  $x=0.2\sim 1.0$ 인 경우,  $1600^\circ\text{C}$ 에서 용융되는 특성을 보였다.

#### 4. 토 의

본 Ca-Ce-Hf-Ti-O 계에서의 파이로클로어 합성과정에서, 초기물질을 제외하고는 페롭스카이트, 파이로클로어 및  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물 등이 생성되었다. Table 1은 각 조건에서 합성된 상들의 최대 회절피크를 보이는 d 값에서의 상대적 회절강도를 보여주고 있다.  $\text{A}_2\text{BO}_5$  산화물을 제외하고, 페롭스카이트와 파이로클로어는 각 출발조성에 따라 약간의 차이를 보인다. 즉 Hf의 함량이 증가함에 따라 페롭스카이트 및 파이로클로어의 최대 회절강도를 나타내는 d값이 증가되는 경향을 보였다. 즉,  $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ 의 조성이  $x=1.4$ 이하인 경우,  $d=2.72 \text{ \AA}$  (실제로는  $d=2.70\sim 2.73 \text{ \AA}$ )에서 최대 회절강



**Fig. 4.** XRD patterns of phases synthesized in optimal conditions from  $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$  batch compositions. Abbreviation : Py(Pyrochlore), P(Perovskite), C( $\text{CeO}_2$ ; Cerianite). Figures in parenthesis indicate the d values of main peaks of identified phases in Å.

도를 보이는 페로프스카이트가 지배적이었으나,  $x=1.4$  이상인 경우에는  $d=2.83 \text{ \AA}$  (실제로는  $d=2.80\sim 2.83 \text{ \AA}$ )에서 최대 회절강도를 나타내는 페로프스카이트가 주종을 이루었다. 또한 파이로클로어의 경우,  $x=0.6, 1.0$  및  $1.0$  이상일 때 각각  $d=2.93 \text{ \AA}$  (실제로는  $d=2.93\sim 2.96 \text{ \AA}$ ),  $d=2.98 \text{ \AA}$  및  $d=3.02 \text{ \AA}$  (실제로는  $3.00\sim 3.03 \text{ \AA}$ )에서 최대 회절강도를 나타내는 파이로클로어가 관찰됨으로써 페로프스카이트와 유사한 경향을 보였다. 이 같은 현상은 Yamamura 등 (2003)이 희토류(Ln: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Yb)를 함유하고 있는 Zr-based 파이로클로어의 합성에서 제시한, 즉 육배위 자리를 점하는 Zr과 팔배위 자리를 점하는 La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y 및 Yb 등 희토류원소의 이온 반경에 따라 나타나는 관계와 유사하였다. 그들은  $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) > 1.26$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ )인 경우, 파이로클로어 구조를 보이지만, 이보다 적은 경우에는 형석구조를 보이는 것으로 설명하였다. 그러나 실제로 이들이 인용하였던 Shannon과 Prewitt(1969)에 의해 제시되었던 이온반경 등의 수치가 Shannon(1976)에 의해 대폭 수정되었다. 가장 최근의 자료인 Shannon(1976)의 자료를 토대로 계산된 값은  $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) > 1.463$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ )이다. 또한 그들은 이러한 이온 반경비와 La, Nd, Sm, Eu, 및 Gd 등 희토류로 구성된 파이로클로어의 격자상수가 정비례적 관계임을 보여주었다. 이와 같이 Zr-based 파이로클로어에서 찾아진 결과와 본 연구에서 (Hf,Ti)-based 파이로클로어로부터 얻어진 결과를 비교하기 위하여, 각 조성별 최적 합성조건으로 생성된 시료에 대한 X선 회절분석 결과(Fig. 4)를 제시하였다. 이로부터 얻은 파이로클로어의 격자상수와 육배위 이온에 대한 팔배위 이온간 이온 반경비( $r^{\text{VIII}}/r^{\text{VI}}$ )의 관계를 Table 2와 Fig. 5에 제시하였다.

이온반경비는 Yamamura 등(2003)이 제시한 방법을 사용하였고 각 전하 및 배위에 따른 이온반경은 Shannon(1976)의 자료를 사용하였다. 즉  $[\text{CaCe}]^{\text{VIII}}$

$[\text{Hf}_x\text{Ti}_{2-x}]^{\text{VI}}$  O<sub>7</sub>인 경우, 팔배위 및 육배위 자리를 차지하고 있는 이온들의 평균이온반경 및 이온반경비를 아래와 같이 계산하였다.

$$\begin{aligned} & [1 \times 1.12 + 1 \times 0.97] / 2 : r[\text{CaCe}]^{\text{VIII}} \\ & [x \times 0.71 + (2-x) \times 0.605] / 2 : r[\text{Hf}_x\text{Ti}_{2-x}]^{\text{VI}} \\ & \text{Average Ionic radius ratio} = r[\text{CaCe}]^{\text{VIII}} / r[\text{Hf}_x\text{Ti}_{2-x}]^{\text{VI}} \end{aligned}$$

본 연구에서는 Table 2에서 제시되었듯이 이러한 계산상의 이온 반경비가 최소 1.47 이상이란 점에서 Yamamura 등(2003)이 제시한 파이로클로어 형성조건에 부합되었고, 또한 실제로 모든 계에 대한 실험에서 파이로클로어가 생성되었다. 그러나 Table 2 및 Fig. 5에서 보여주는 바와 같이, 이온 반경비와 격자상수 간에는 반비례적 관계를 보임으로써 이들과는 상이하였다. 또한  $[\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x]_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  조성에 의해 Pu의 함량과 격자상수와의 관계를 연구한 Kulkarni 등(2000)도 이들이 반비례적 관계를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 다음과 같이 해석될 수 있다. Yamamura 등(2003)의 결과는 육배위 자리를 차지하고 있는 Zr의 함량이 고정되어 있기 때문에 팔배위 자리를 이온반경이 큰 원소가 차지한다면, 결국 이온반경비가 증가하

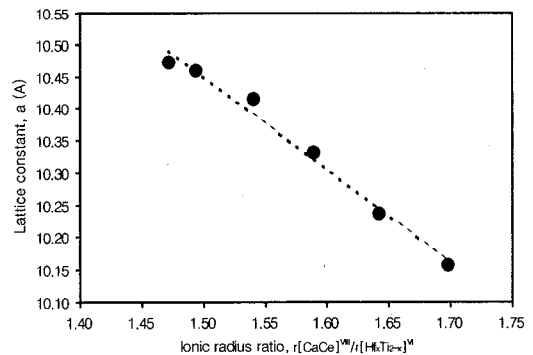


Fig. 5. Lattice constants as a function of ionic radius ratio for pyrochlore synthesized from the system of Ca-Ce-Hf-Ti-O.

Table 2. Optimal conditions, lattice parameters and average radii of elements with coordinated sites of pyrochlores synthesized from batch compositions.

	Optimal Conditions		Lattice parameter, (Å)	Average Ionic Radii(Å)		A/B
	Temp., °C	Time, hrs		A	B	
CaCeHf <sub>0.2</sub> Ti <sub>1.8</sub> O <sub>7</sub>	1300	20	10.158	1.045	0.616	1.6978
CaCeHf <sub>0.6</sub> Ti <sub>1.4</sub> O <sub>7</sub>	1400	20	10.238	1.045	0.637	1.6418
CaCeHf <sub>1.0</sub> Ti <sub>1.0</sub> O <sub>7</sub>	1500	20	10.331	1.045	0.658	1.5894
CaCeHf <sub>1.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> O <sub>7</sub>	1500	20	10.415	1.045	0.679	1.5402
CaCeHf <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>7</sub>	1500	20	10.459	1.045	0.700	1.4939
CaCeHf <sub>2.0</sub> O <sub>7</sub>	1500	20	10.473	1.045	0.710	1.4718

A : average ionic radii of Ca and Ce in 8-coordinated site, B : average ionic radii of Hf and Ti in 6-coordinated site.

는 원인이다. 또한 Kulkarni 등(2000)에 의한 Pu의 함량에 대한 격자상수의 관계가 반비례적인 것은 육배위 자리의 Zr의 함량이 고정되어 있고, 팔배위 자리의 Pu(0.96 Å)이 La(1.16 Å)보다도 이온반경이 작기 때문에 결과적으로 팔배위 자리의 평균이온 반경이 감소된 데 원인이 있다.

본 실험은 팔배위 자리를 차지하고 있는 Ca 및 Ce의 함량이 고정된 반면, 육배위 자리의 성분(Hf 및 Ti)의 함량이 변화된다는 점에서 팔배위 자리가 변화되는 Yamamura 등(2003)과 Kulkarni 등(2000)의 실험 결과와 다소 차이를 보인다. 격자상수 및 이온반경비의 경우, 파이로클로어의 근간인 팔면체(육배위) 자리에 Ti(0.605 Å)보다 이온반경이 큰 Hf(0.71 Å) 함량의 증가가 결과적으로 파이로클로어의 격자상수가 증가되는 원인이 되었고, Hf의 증가는 이온반경비의 감소를 야기함으로써, 격자상수와 반비례적 관계를 이룬 것으로 해석된다. 이러한 해석 외에 육배위 자리에 Ti보다 이온반경이 큰 Hf의 함량의 증가가 팔배위 자리의 특성에 영향을 주어, 결과적으로 파이로클로어의 격자상수의 변화를 야기하였을 가능성도 있다.

## 5. 결 론

파이로클로어는 고준위 폐기물 내의 악티나이드 원소에 대한 우수한 고용력 때문에 관심이 고조되고 있는 물질의 하나이다. 본 연구는  $\text{CaCeHf}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ 계( $x=0.2\sim 2.0$ )에서의 각 합성 조건에 따른 파이로클로어의 형성 및 공생관계에 대한 것이다. 각 조성에서의 파이로클로어의 최적 합성조건은  $x=0.2$ 인 경우 1300°C,  $x=0.6$ 인 경우 1400°C이며,  $x=1.0$ 이상인 경우에는 1500°C로, 비교적 고온에서 안정된 광물임이 확인되었다. 또한 반응생성물에 대한 XRD결과에 의하면, 파이로클로어는 각 고용체에서 밝혀진 최적합성 조건에서조차 단일상이 아닌 소량의  $\text{CeO}_2$  또는 페롭스카이트와 공존하는 특징을 보였다.

또한 팔면체상 배위다면체의 중심에 있는 Hf와 Ti의 평균 이온반경과 육면체상 배위다면체 내에 있는 Ca 및 Ce의 평균 이온반경비는 격자상수의 크기와 반비례적인 관계를 보이고 있다. 이는 기존의 파이로클로어의 연구(Yamamura *et al.*, 2003)와 정반대의 결과였다. 이것은 육배위 자리에 Ti보다 이온반경이 큰 Hf 함량의 증가로 인하여 파이로클로어의 격자상수가 증가되었고, 이는 이온반경비와 격자상수 간의 반비례적 관계를 야기한 것으로 해석되었다.

## 사 사

본 연구는 과학기술처 국제공동연구사업(M6-0302-00-0096)의 재정적 지원에 의하여 수행되어 이에 깊은 사의를 표한다.

## 참고문헌

- Hatch, L.P.(1953) Ultimate disposal of radioactive wastes. *Am. Sci.*, v. 41, p. 410-421.
- Kulkarni, N.K., Sampath, S. and Venugopal, V.(2000) Preparation and characterisation of Pu-pyrochlore:  $[\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x]_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ( $x=0-1$ ). *J. of Nuclear Materials*, v. 281, p. 248-250.
- Luo, S., Zhu, X. and Tang, B.(1998) Actinides containment by using zirconolite-rich Synroc. In: *Proceedings of International Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum 98)*, American Nuclear Society, La Grange Park, IL, p. 829-833.
- McCarthy, G.J.(1973) Quartz-Matrix isolation of radioactive wastes. *J. Mater. Sci.*, v. 8, p. 1358-1359.
- McCarthy, G.J.(1976) High-level waste ceramics. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v. 23, p. 168-169.
- McCarthy, G.J. and Davidson, M.T.(1975) Ceramic nuclear waste forms: I, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 54, p. 782-786.
- Ringwood, A.E.(1985) Disposal of high-level nuclear waste: a geological perspective. *Mineralogical Magazine*, v. 49, Pt. 2, p. 159-176.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Woolfrey, J.L. and Ramm, E.J.(1988) *Radioactive waste forms for the future*, edited by W. Lutze and Ewing, R. C., Elsevier, Amst., 233p.
- Roy, R.(1975) *Ceramic Science of nuclear waste fixation*; for abstract see A., *Ceram. Soc. Bull.*, v.54, 459p.
- Roy, R.(1977) *Radiational molecular engineering of ceramic materials*. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 60, p. 350-363.
- Shannon, R.D.(1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, v. 32, p. 751-767.
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T.(1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, v. 25, p. 925-946.
- Vance, E.R., Begg, B.D., Day, R.A. and Ball, C.J. (1995) Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes. In: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management-XVIII. MRS Symposia Proceedings*, v. 353, Pt. 2, p. 767-774.
- Yamamura, H., Nishino, H., Kakinuma, K. and Nomura, K.(2003) Electrical conductivity anomaly around fluorite-pyrochlore phase boundary. *Solid State Ionics*, v. 158, p. 359-365.