

## 구형 가돌리늄화합물 입자 제조

김영호 · 최청송\* · 정경재 · 박진호 · 장인순

한국원자력연구소

\*서강대학교 화학공학과

(1993년 6월 14일 접수)

### Preparation of Spherical Gadolinium Compound Particles

E. H. Kim, C. S. Choi\*, K. C. Jeong, J. H. Park and I. S. Chang

Korea Atomic Energy Research Institute

\*Department of Chem. Eng., Sogang University

(Received June 14, 1993)

#### 요 약

구형, 단일입자 크기의 가돌리늄 화합물은 비교적 높은 온도에서  $Gd(NO_3)_3$  용액과 수용액 내에서 요소의 분해 물질과의 반응으로 제조되었다. 제조된 가돌리늄 화합물의 화학적 조성과 하소 특성은 X-ray, IR, TG-DTA로 조사되었다. 조사결과 화학조성은  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 로 확인되었고,  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 는  $600^\circ C$  부근에서 입방체 구조의  $Gd_2O_3$ 로 하소되고 다시  $1150^\circ C$ 에서 단사정계 구조의  $Gd_2O_3$ 로 상전이(相轉)가 일어났다. 가돌리늄 화합물 제조에 있어 여러 조업 변수들인 용액의 pH, 농도, 온도, 요소와 가돌리늄 이온의 농도비, 숙성시간 그리고 침전제의 역할로서 요소 대신에  $CCl_3COOH$ ,  $HCONH_2$ 들이 침전에 미치는 영향이 체계적으로 조사되었다.

#### ABSTRACT

Spherical, monosized gadolinium compound was prepared by the reaction of  $Gd(NO_3)_3$  solution with decomposition products of urea in the solution at evaluated temperature. Chemical composition and calcination characteristics of spherical gadolinium compound prepared were investigated by X-ray, IR and TG-DTA. The approximate chemical composition of the spherical particle precipitated was  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$ .  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$  was calcined to monoclinic type  $Gd_2O_3$  at  $1150^\circ C$  via cubic type  $Gd_2O_3$  near  $600^\circ C$ . The effects of various parameters such as pH, temperature, concentration ratio of urea to gadolinium precursor, ageing time, and others material ( $CCl_3COOH$  and  $HOCNH_2$ ) in stead of urea as precipitating agent on the properties of the resulting precipitates were studied systematically.

#### 1. 서 론

최근들어 사용후 핵연료의 재처리에 관한 국제적인 엄격한 규제에 의해 재활용이 용이하지 않으며, 또 우라늄 자원이 한정되어 있고 몇번의 중대한 원전사고 이후 원자력 이용에 관한 안전 규제가 더욱더 강화되고 있는 등, 우라늄을 주원료로 하는 수냉각원자로인 LWR(Light Water Reactor)과 PHWR(Pressurized Heavy Water Reactor)의 보다 높은 경제성 제고는 말할 것도 없고 안전사고 위험 가능한 횟수를 줄이려는 노력이 여러나

라에서 계속되고 있다. 이러한 노력으로 PWR의 경우 연료 장전 주기를 장주기화하고 여기에 알맞는 노심관리와 핵연료 장전 패턴 기술이 개발되고 있다<sup>1)</sup>. 일반적으로 핵연료 재장전 시기를 연장함으로써 얻어지는 효과는, 빈번한 핵연료 교체에 따른 발전중단 횟수가 줄고, 교체에 따른 비용절감, 방사선 피폭량 억제 등의 효과를 볼 수 있으며 이외에도 핵연료 주기 비용에 상당한 절감효과를 볼 수 있는 것으로 보고되고 있다<sup>2)</sup>. 이러한 잇점 때문에 선진 원자력국들은 앞다투어 장주기 발전, 장주기 핵연료 개발에 박차를 가해왔으며 상당한 정도

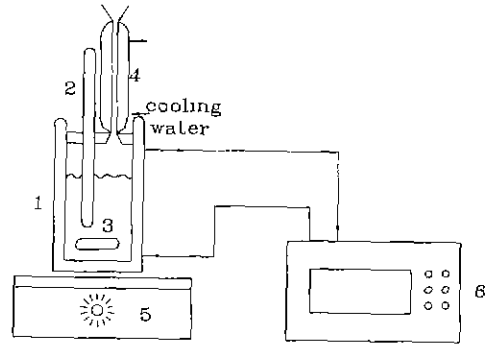
고연소를 실험한 것으로 보고되고 있다. 핵연료 주기를 장주기화하고 고연소도가 실현되기 위해서  $U^{235}$  농축도가 증가되는데 이럴 경우 가연성 독극물의 사용은 필수적으로 받아 들여지고 있다.

가연성 독극물이 중성자 조사하에서의 역할을 보면, 반응초기 연소되면서 중성자를 흡수하여 초기 잉여반응도를 억제시키고 또한 hot channel 효과를 억제하여 균일한 출력 분포를 유지시켜 준다.

중성자 흡수제는 여러 종류가 있으며 제어제로 사용되는 물질도 다양하다. 통상 중성자 흡수제는 그 분류를 크게 2가지로 구분하며 별도의 중성자봉을 사용하는 비균일 그룹과 중성자 흡수물질과  $UO_2$ 가 균일 혼합된 균일 가연성 독물질로 구분한다<sup>4)</sup>. 고전적인 비균일 중성자 제어봉으로 Ag-In-Cd 합금봉이나  $B_4C$ 봉이 사용되고 있고, 이에 반해 균일 가연성 독물질 봉으로는  $UO_2$  소결체 표면에 boride를 도포시킨 반균일 가연성 독물질과  $UO_2$  입자와  $Gd_2O_3$ 가 완전 혼합된 완전 균일 가연성 독물질로 구분된다. 특히,  $Gd_2O_3$ 는 다양한 fuel management와 연료주기에 대한 상당한 유연성을 수용할 수 있기 때문에 가장 관심을 끄는 가연성 독물질봉으로 개발되고 있고 여러나라에서 사용되고 있다.

일반적으로  $Gd_2O_3-UO_2$  핵연료의 고연소 장주기 핵연료로써 갖추어야 할 특성으로는 균일도가 높아야 하고 입도 크기가 적어야 한다. 균일도가 높아야 하는 이유는  $Gd_2O_3-UO_2$  핵연료 소결체에 free  $Gd_2O_3$ 나 free  $UO_2$ 가 남아있으면 혼합된  $Gd_2O_3-UO_2$  matrix 등과의 열팽창 계수가 다름으로 인해 핵연료의 파손이 우려되기 때문에 높은 균일도를 유지해야 하고<sup>5)</sup>, 또  $Gd_2O_3$ 의 입자가 클수록  $UO_2$ 와 완벽한 solid-solution의 형성이 어렵기 때문에 입자가 크므로 인해 열팽창에 영향을 미치게 된다.

지금까지  $Gd_2O_3-UO_2$  혼합 분말 제조방법을 보면,  $Gd_2O_3$  분말과  $UO_2$  분말을 단순 혼합하여 혼합분말을 제조하는 분말혼합 방법(mechanical powder mixing)<sup>1,5,6)</sup>과 AUC(ammonium uranyl carbonate)나 ADU(ammonium diuranate)와 공침에 의해 혼합 분말을 제조하는 공침전(coprecipitation) 방법<sup>7,8)</sup>, 끝으로 졸-겔(sol-gel)에 의한 방법<sup>9)</sup>으로 구분되어 왔다. 그러나, 공침전과 졸-겔 방법은 현재까지 실험실적 경험에 국한되어 있는데<sup>10)</sup>, 이는 공침전의 경우 AUC나  $Gd(OH)_3$  혹은  $Gd_2(CO_3)_3$ 의 침전조건이 다름으로 인해 가돌리늄의 회수에 문제가 있고, 역시 하소/환원 과정에서 하소온도가 다르기 때문에 에너지 소모가 클 것으로 예상되며, 졸-겔의 경우 제조된 구형입자의 강도(hardness)가 강하기 때문에 소결체 제조가 어렵고 또한 공정도 기존 공정들보다 복잡한 편



1. Reactor                      4. Condenser  
2. Thermometer              5. Magnetic stirrer  
3. Magnetic bar                6. Thermostat

Fig. 1. Experimental apparatus for preparation of spherical gadolinium compound particles.

이다. 이런 이유로 해서, 독일 등에서는  $Gd_2O_3-UO_2$  혼합분말 제조를 위해 분말 혼합방법으로 상용 혼합분말을 제조하고 있다<sup>6)</sup>.

그러나 혼합 분말 제조를 위해 제공되는  $Gd_2O_3$ 의 입자크기와 모양이 매우 불규칙하여 유동성이 떨어져서 균질 혼합 분말 제조에 어려움이 따르고 있고, 이를 해소하기 위해 다양한 혼합기법 등이 개발되고 있으나 분말 자체의 개선 없이 혼합기법만의 개선으로 만족할 만한 균일도를 얻지 못하고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구는 우선 구형  $Gd_2O_3$ 를 제조하는 공정을 개발하는데 목적이 있으며 제조된 구형  $Gd_2O_3$ 가 핵연료로써의 가능성을 확인하였고, 이어 구형  $Gd_2O_3$  화합물 제조에 미치는 공정 변수의 영향이 고찰되었다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료의 제조

질산가돌리늄( $Gd(NO_3)_3$ ) 용액을 제조하기 위하여 시약급의 산화가돌리늄( $Gd_2O_3$ , 99%, Aldrich Chemical Co.)에 진한 질산(60 wt%,  $HNO_3$ )을 반응시켜  $Gd(NO_3)_3$  용액을 제조하였다. 요소는 순도 99% 이상인 일본 Junsei Chemical Co.의 특급시약을 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기 내부용량은 800 ml( $\phi$  80 mm×20 mm), 유리로 제작되었다. 반응온도는 항온조를 이용하여 온수로 조절하였으며 반응과정 중 용액의 pH 변화를 관찰하기 위해 pH meter(Orion model 611)가

설치되었다. 반응물은 magnetic stirrer를 이용하여 교반시키면서 실험이 수행되었다.

먼저 초기 질산가돌리늄 용액을 농도에 관계없이 25 ml를 취하고 이를 증류수 375 ml와 혼합하여 반응물 용액을 400 ml로 만든 다음 반응에 요구되는 온도로 유지되면 매 실험마다 적당량의 요소를 첨가하였다. 일정시간이 경과되면 반응물이 우유빛으로 변하여 탁하게 침전이 형성되는데 반응온도에 따라 침전이 생성되는 시간을 육안으로 관측하였다. 최초 침전물의 생성이후 계속하여 침전물을 숙성시킨 후 다시 냉각수를 이용하여 반응물을 급격히 상온까지 급냉시킨 다음, 원심분리기를 이용하여 반응물의 고·액 분리를 수행하였다. 원심분리 후, 침전물은 증류수를 이용하여 2, 3회 세척하고, 세척이 완료되면 상기와 같이 고·액 분리를 다시 수행한 후 최종적으로 아세톤을 이용하여 침전물을 세척하였다. 회수된 침전물은 상온에서 진공을 이용하여 건조를 수행하게 되며, 완전히 건조된 가돌리늄 화합물은 열분석기를 이용하여 질소 분위기하에서 하소(calcination)시킴으로써 최종 산화가돌리늄을 얻을 수 있었다.

실험조건은

초기 가돌리늄 농도 : 0.4~1.0 M

반응온도 : 75~98°C

[Urea]/[Gd<sup>3+</sup>] 농도비 : 10~40

하소온도 : 상온 ~1500°C

침전물 숙성시간 : 3~180 min.

와 같으며, 또 질산가돌리늄 용액과 요소와의 반응으로 생성된 가돌리늄 화합물의 침전 조건을 확인하기 위해 요소 대신에 용액상에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 방출하는 HCONH<sub>2</sub>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 방출하는 CCl<sub>3</sub>COOH가 사용되었다.

### 2.3. 분석

제조된 가돌리늄 화합물의 구성 성분은 IR spectrum (Perkin Elmer 7700)을 이용하여 확인하였으며, 입자모양은 SEM(JEOL, 일본)으로, 입자크기와 제타전위는 Zetasizer 3(영국, 맵번사)를 사용하여 측정하였다. 또한 제조된 가돌리늄 화합물을 질소분위기하에서 하소시켜 최종 생성물인 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 얻은 후 X-ray diffractometer(Rigaku, 일본)를 이용하여 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 결정구조 상태를 확인하였고, 가돌리늄 화합물의 하소를 위해 Setaram TG-DTA 92가 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 침전물의 화학조성 및 열분해 특성

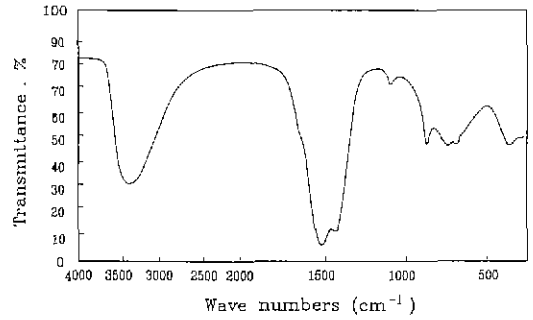
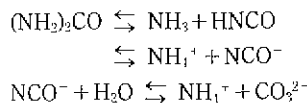


Fig. 2. Infrared spectrum of gadolinium compound particles.

본 연구에서 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액과 요소를 85°C에서 반응시켜 제조한 침전물의 화학조성 및 결정구조를 IR spectrum과 X-ray diffraction pattern으로 관찰하였다. 제조된 화합물의 X-ray 결과는 무정형임을 보여 주었다(Fig. 4 참조). 또한 침전물의 IR spectrum(Fig. 2 참조)을 보면 수화된 탄산화합물의 특성을 나타내고 있다. Wavenumber 3000~3600 cm<sup>-1</sup>에서 아주 강하고 넓은 흡수띠가 관찰되는데, 이는 물분자 속의 O-H 신축진동에 의한 것으로 생각되며, 1650 cm<sup>-1</sup>에서 약한 shoulder type의 띠는 H-O-H의 bending mode를 나타내고 있기 때문에 침전물은 수화된 상태로 되어 있음을 보여주고 있다. 다시 1350 cm<sup>-1</sup>에서 1600 cm<sup>-1</sup> 사이에 나타난 두개의 강한 흡수띠와 1070, 850, 750 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 흡수띠들은 탄산이온의 신축진동에 의한 피크로 판단된다. 그리고 500 cm<sup>-1</sup> 이하에 나타난 피크는 Gd-O 진동 흡수띠로 예상된다. 따라서 상기 X-ray 회절 무늬와 IR spectrum을 종합해 보면 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액과 요소의 분해를 이용하여 제조된 가돌리늄 화합물은 무정형으로 그 화학성분은 수화된 탄산염 형태인 것으로 추정되며, 특히 IR spectrum의 경우 Matijevic 등<sup>11)</sup>에 의해 예측되고 관찰된 결과와 동일함을 확인할 수 있었다.

요소는 수용액 상에서 다음과 같이 분해되는데



이때 생성되는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 중에 실제 가돌리늄 화합물의 핵생성에 영향을 주는 인자가 무엇인지 알아보기 위해 요소 대신 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>만을 생성시키는 formamide (HCONH<sub>2</sub>)를 사용하여 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액과 반응시킨 결과 침전물은 형성되지 않았다. 이것은 formamide에서 생성되는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>으로는 침전물을 형성시킬 수 없음을 의미한다.

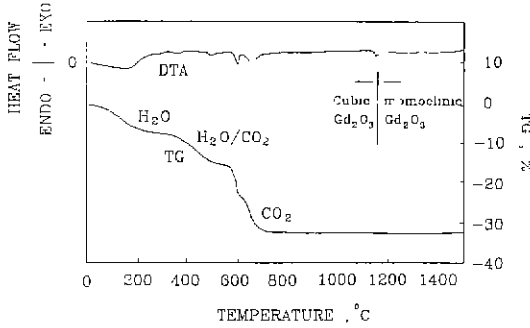


Fig. 3. TG and DTA curves for the gadolinium compound particles.

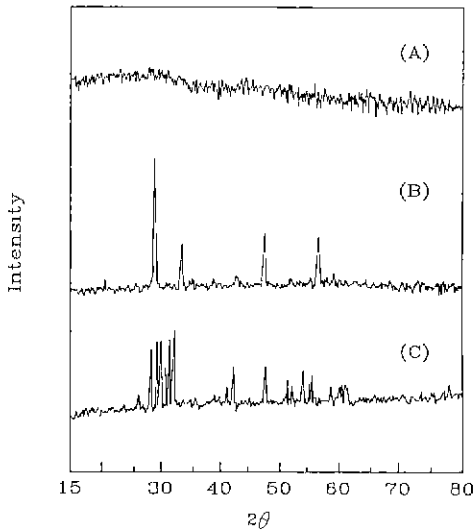


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a)  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$ , (b) cubic  $Gd_2O_3$  and (c) monoclinic  $Gd_2O_3$ .

다. 반면에 수용액 상에서  $CO_3^{2-}$  만을 생성시키는 trichloroacetic acid ( $CCl_3COOH$ ) 를 요소 대신 사용했을 경우 약 70°C 부근의 낮은 온도에서 가돌리늄 침전물이 급격히 생성됨을 관찰할 수 있었다. 따라서, 가돌리늄 화합물의 핵생성에 관여하는 물질은  $NH_4^+$  가 아니라  $CO_3^{2-}$  가 직접적인 영향을 주고 있음을 알 수 있고, 이러한 현상은 IR 결과와 일치하고 있다.

수화된 탄산 가돌리늄 화합물의 보다 더 정량적인 관계를 확인하기 위해 TG-DTA를 이용해, 질소분위기에서 1500°C 까지 열적 변화가 관찰되었다(Fig. 3 참조). 우선 DTA 결과를 보면 250°C 까지 하나의 흡열과정을 거치고 난 다음 570°C 까지 넓은 범위에 걸쳐 약한 흡열반응이 계속적으로 진행되고 다시 700°C 까지 두개의 강한 흡열 피크가 나타났다가 1150°C 에서 다시 작은

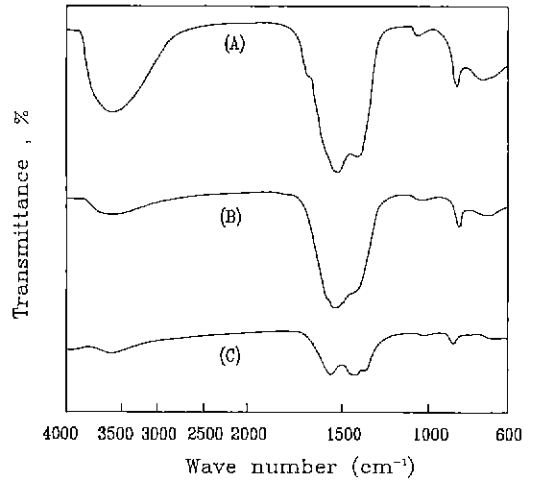


Fig. 5. Infrared spectrum of (a) the precipitated  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$  particles, (b) the thermally treated ones up to 250°C and (c) those up to 800°C.

Table 1. Weight Loss Data (wt%) According to Temperature During Thermal Decomposition of  $Gd(OH)CO_3 \cdot 1.5H_2O$

	250°C	570°C	600°C	800°C
Theoretical	10.34	—	22.22	30.65
Experimental	8.62	18.05	23.80	31.54

흡열 피크가 나타난다. 열적 처리를 거친 시료들의 X-ray 결과는 Fig. 4와 같다. 앞서 언급된 것과 같이 열적처리를 거치기 전은 무정형을 보여주고 있고 700°C 에서 열분해된 시료는 입방체 구조 (cubic)의  $Gd_2O_3$ 임이 판명되었으며, 1300°C 에서 열분해된 시료는 단사정계 구조 (monoclinic)  $Gd_2O_3$ 로 확인되었다. 그러므로 핵연료의 원료로 사용하기 위해서는 1200°C 이상 열적처리를 거쳐야 할 것으로 판단된다. 다시 Fig. 5는 상온과 250°C, 700°C 에서 열분해된 시료들의 IR 결과이다. 1차 흡열반응을 거치고 난 시료는  $3500\text{ cm}^{-1}$  부근과  $1650\text{ cm}^{-1}$ 에서 존재하는 O-H 진동흡수 띠는 거의 사라지지만,  $CO_3^{2-}$  를 나타내는 흡수띠들은 전혀 변하지 않고 있는 것으로 보아 이 단계에서 대부분의 물분자가 휘발되는 것으로 판단되며, 다시 700°C 에서 열분해된 시료의 경우 미량의  $CO_3^{2-}$  가 시료내에 잔존하고 있지만 그 흡수 피크는 상당히 약화된 것으로 보아 여러번의 흡열과정을 거치면서  $CO_2$  로 분해반응이 일어난 것으로 추측할 수 있다.

보다 정량적 관계를 보여 주는 TG 결과를 보면 온

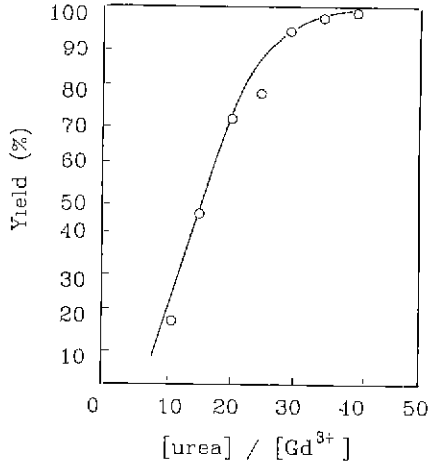
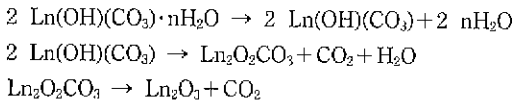


Fig. 6. Plot of percentage yield vs. concentration ratio of [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>] (T=85°C, [Gd<sup>3+</sup>]=0.4 M and ageing time=60 min.).

도상승에 따른 무게 변화 현상은 앞서 언급된 DTA의 결과와 일치하고 있다. 우선 여러번의 흡열 반응에 따른 무게 변화를 Table 1에 나타내었다.

Matijevic<sup>11)</sup>과 D'Assuncao 등<sup>12)</sup>과 Sordet 등<sup>13)</sup>은 일반적으로 Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[Y를 포함한 Ln=Nd, Gd, ... 등]와 수용액상에서 요소의 분해에 의해 형성되는 화합물은 Ln(OH)(CO<sub>3</sub>)·nH<sub>2</sub>O를 형성하는 것으로 보고하고 있고, 이들의 열분해 반응은 다음과 같이 진행된다고 보고하였다.



Gd의 경우 각 반응 단계별 이론 무게감량은 n=1.5인 경우 각각 10.34 wt%, 11.88 wt%, 8.43 wt%로서 총 30.65 wt% 무게 감량을 나타내는데, 이는 본 실험의 TG결과와 매우 유사한 결과를 보여주고 있다. 그러므로 250°C 까지의 흡열반응은 주로 물분자의 휘발에 의한 무게 감량을 나타내며, 온도가 상승함에 따라 600°C 까지의 광범위한 온도 범위에서 다시 수분과 탄산가스가 배출될 것으로 기대되며 600°C 이상에서 탄산가스가 배출되어 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 제조되는 것으로 판단된다. 특히 570°C에서 600°C 사이의 급격한 흡열반응과 그에 따른 무게 감량은 주로 탄산가스의 배출과 관련이 있을 것으로 추측된다. 그러므로 본 연구 결과에서 얻어진 수화된 탄산 가돌리늄 화합물은 이전에 보고되었던 결과들과 일치하며 화학조성은 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O인 것으로 판단된다.

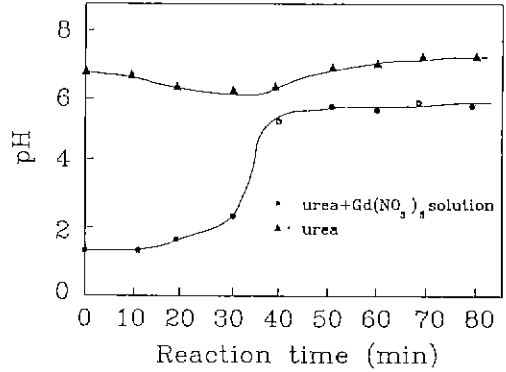


Fig. 7. Trace of pH in the solution against reaction time at 85°C.

### 3.2. [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>] 농도비에 따른 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5 H<sub>2</sub>O의 수율

[Gd<sup>3+</sup>]의 농도를 0.4 M, 반응온도를 85°C로 일정하게 유지시킨 후 요소의 첨가량에 따른 침전물의 회수율을 Fig. 6에 나타내었다. [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>]의 농도비를 증가시킬수록 가돌리늄 화합물의 회수 효율은 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있으며, [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>]의 농도비가 30~40배 정도에서 거의 전량 회수될 수 있음을 보여 주고 있다. 또한 요소의 투입량이 [Gd<sup>3+</sup>]에 비해 상당히 많은 양이 필요한 것은 요소가 수용액 상에서 분해되는 속도가 매우 느림으로 인하여 요소 분해 후 생성되는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 양이 상대적으로 적기 때문이다.

### 3.3. 핵유도시간(induction period)과 pH가 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 제조에 미치는 영향

Fig. 7은 온도 85°C에서 요소 단독으로 물에서 분해될 때 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이온들의 생성으로 인한 시간에 따른 pH 변화와 [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>] 농도비를 30으로 하였을 때의 pH 변화를 보여주고 있다. 요소만을 수용액상에서 분해시킬시 초기 pH는 7 부근을 나타내었으며, 반응시간이 경과함에 따라 그림에서 보는 것처럼 pH가 약간 낮아 지다가 다시 증가되는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 요소가 수용액상에서 분해될 때 중간 생성물로 생성하게 되는 시안산(HCNO)의 해리로 인해서<sup>14)</sup> 용액내의 pH는 일시적으로 감소하다가, 반응시간의 경과에 따라, cyanate ion이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 변화됨으로써 pH가 증가하는 것으로 생각된다.

Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액과 요소의 반응에서 초기 pH값이 낮은 것은 가돌리늄이온의 가수분해에 의한 영향이며, 반응 시간 30~40분 사이에서 pH값이 급격히 상승하는 것이

**Table 2.** Induction Periods According to Reaction Temperature

Reaction Temperature (°C)	75	80	85	92	98
Induction Period (min.)	68	50	45	25	10

관찰 되었는데 이는 반응온도에 따른 침전의 형성 시간을 나타낸 Table 2를 보면 요소의 분해에 의한 Gd 화합물의 핵생성 시기임을 알 수 있고, 요소의 분해에 의해서 생성된 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 핵을 형성하기 위해서 급격히 소모됨으로써, 상대적으로 반응기 내의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도가 증가되기 때문에 pH가 급격히 상승되는 것으로 생각된다.

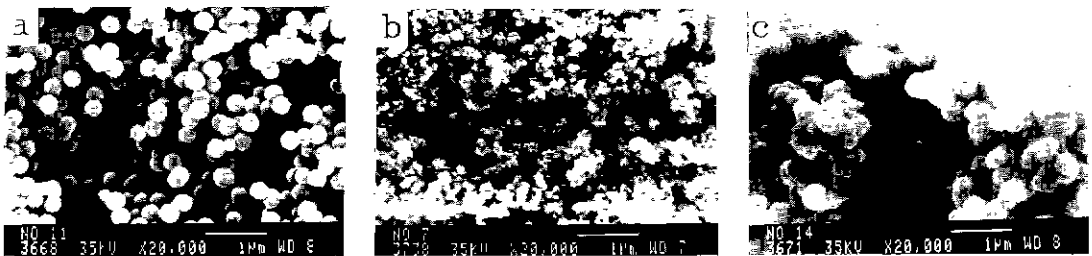
**3.4. 농도 변화에 따른 영향**

[Urea]/[Gd<sup>3+</sup>]=30, 반응온도를 85°C로 일정하게 유지한 후 초기 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액의 농도를 0.4, 0.6, 1.0 M로 변경시켜 가며 가돌리늄 화합물을 제조하였다. Sordelet와 Akinc<sup>19)</sup>에 의해서 관찰된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 제조의 경우에 있어서 yttrium ion의 초기 농도가 증가함에 따라 최종 생성물의 평균 입경이 증가한다는 보고를 하였지만, 본 연구에서는 초기 [Gd<sup>3+</sup>] 농도가 증가함에 따라 평균 입경의 증가는 관찰할 수 없었으며 Fig. 8에서도 알 수 있듯이 생성된 입자의 모양은 구형을 유지하고 있으나,

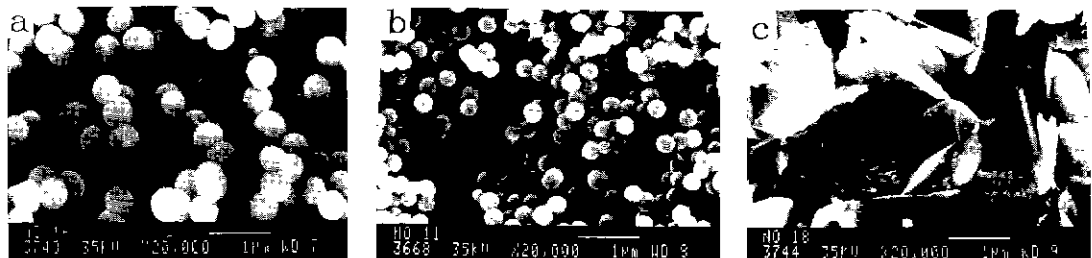
입자들은 농도가 증가할 수록 심한 응집 상태를 유지하고 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 [Gd<sup>3+</sup>] 용액의 농도가 0.4 M일 때 제조된 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O가 가장 좋은 구형도를 유지하고 있었다.

**3.5. 반응온도에 따른 영향**

0.4 M의 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액을 사용하여 [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>]의 농도비를 30으로 일정하게 유지한 후 반응온도를 75, 85, 92, 98°C로 변경시켜 가며 가돌리늄 화합물을 제조하였다. Fig. 9는 반응온도 변화에 따라 생성된 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 침전입자의 모양을 나타낸 것으로 85°C 이하에서 제조된 입자는 분산이 아주 잘된 구형의 입자가 형성되어 있으나, 반응온도가 92°C 이상으로 상승할수록 구형이 아닌 flake 형태의 입자가 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이는 가돌리늄 화합물 제조시, 반응온도의 상승에 따라 요소의 분해속도가 급속히 증진됨으로써 상대적으로 요소의 분해생성물인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 생성량이 현저하게 증가하게 되며, 이러한 현상으로 인하여 용액내 가돌리늄 화합물 핵생성 및 성장에 요구되는 과포화도(supersaturation degree)가 현저히 증가하게 된다. 따라서 용액내의 높은 과포화도로 인하여 생성되는 가돌리늄 입자의 모양은 단분산되지 못하고 입자의 모양도 구형이 아닌



**Fig. 8.** SEM photographs of Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O particles prepared according to the change of gadolinium concentration ([Urea]/[Gd<sup>3+</sup>]=30, ageing time=60 min., (a)=0.4 M. (b)=0.6 M and (c)=1.0 M).



**Fig. 9.** SEM photographs of Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O particles prepared according to the change of reaction temperature ([Gd<sup>3+</sup>]=0.4 M, [Urea]/[Gd<sup>3+</sup>]=30, ageing time=60 min, and (a)=75°C, (b)=85°C and (c)=above 92°C).

불규칙적인 형태로 성장되는 것으로 사료된다.

R.C. Warner<sup>14)</sup> 등에 의하면 요소의 분해속도는 일정한 pH 조건하에서 온도를 66°C 에서 100°C 로 상승시킬 경우 약 65배 정도 빠른 분해속도를 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 상기 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 제조의 경우에 있어서도 반응온도가 약 90°C 이상에서는 요소의 분해속도가 매우 빠를 것으로 판단된다. 그러므로 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 화합물의 제조온도를 85°C 정도에서 조절하는 것이 구형을 유지할 수 있는 최적 온도로 생각되며, 또한 같은 구형 입자의 제조에 있어서도 반응온도가 85°C 에서 제조한 것보다 75°C 에서 제조한 것이 입자의 크기가 약간 큰 것으로 나타났는데 이것은 요소의 분해 온도가 낮을수록 생성되는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 및 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 양이 적어짐으로써 용액내의 과포화도가 낮아지는 것이 요인으로 생각된다.

3.6. 숙성시간에 따른 영향

가돌리늄 화합물 제조시 최초 핵의 생성시기는 반응 온도에 따라 변하게 되며, 이는 상기 Table 2에서 본 바와 같다. 핵이 생성되면 숙성시간을 거치는 동안 입자의 크기가 변하게 되는데, 대체적으로 숙성시간의 경과에 따라 입자의 크기는 증가된다. Fig. 10을 보면 침전물이 생성된 후 90분 동안 숙성시키면서 시간대별로 입자크기와 제타전위값(zeta potential)을 측정한 결과이다. 시간의 경과에 따라 숙성시간 30분까지는 일정하게 입자의 평균 크기가 증가하는 경향을 볼 수 있었으며 30분 후부터 급격하게 증가한다. 그때 제타 전위값을 보면 30분까지 제타 전위값이 증가하다가 급격히 감소하고 있음을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 colloid의 안정도(stability)는 다음과 같은 힘의 균형에 의해서 유지되는데<sup>15)</sup>

$$V = V_A + V_R$$

V<sub>A</sub> : Van der waals force

V<sub>R</sub> : repulsion force

여기서 V<sub>A</sub>는 두 물체가 서로 끌어 당기려는 물체 고유의 힘이고, V<sub>R</sub>은 두물체가 서로 반발하는 힘으로써 두 힘의 균형에 의거 colloid의 안정도가 결정되게 된다. 그런데 용액내 제타 전위를 조절함에 따라 두 힘의 균형을 변화시킬 수 있다. 다시말해, V<sub>A</sub>는 일정한 반면 V<sub>R</sub>은 제타전위와 관련이 있기 때문에 제타전위를 증가시키면 자연 V<sub>R</sub>이 증가되어(V<sub>R</sub>>V<sub>A</sub>) colloid는 잘 분산(disper-sion)되게 되지만, 제타전위값이 낮을 경우 즉 등전위점(iso-electrical point)에 와 있으면 V<sub>R</sub><V<sub>A</sub>가 되어 col-

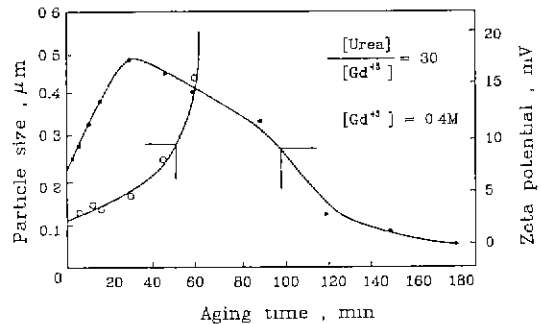


Fig. 10. Effects of ageing time on the particle size and zeta potential.

loid는 안정도를 잃고 응집(agglomeration)이 된다. 그러므로 제타전위의 변화에 영향을 주는 인자는 매우 중요하며, 하전된 입자의 표면에서 κ<sup>-1</sup> 거리에 있는 제타 전위는

$$\phi = \phi_0 \exp[-(X/\kappa^{-1})]$$

와 같이 나타낼 수 있고, 여기서 κ<sup>-1</sup>은 이중층의 두께로써,

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon_s \epsilon_0 K_B T}{F^2 \Sigma N_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

의 값을 가지며, κ<sup>-1</sup>이 작을수록 제타전위는 작아진다. 위에서 보듯이 κ<sup>-1</sup>는 전해질 농도에 역비례 하고 있다. 다시말해 전해질 농도가 진하면 κ<sup>-1</sup>는 작아지고, 결국 제타전위는 낮아져서 입자들은 안정도를 잃어 버리는 결과가 오게된다.

Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O의 경우 30분까지는 계속 입자크기가 증가하면서 제타전위값이 증가하는데, 이것은 용액중의 전해질인 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온이 입자성장에 기여하는 속도가 크기 때문에 제타전위값은 증가하고 입도크기가 증가함으로써 잘 분산된 균일한 Gd 화합물을 얻을 수 있는 반면, 30분 이후부터 입도크기가 급격히 증가하며 제타전위 값이 계속 감소하는데 이는 침전에 참여하는 Gd농도가 낮아져 Gd 침전물 표면에 흡착되는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 흡착속도 역시 낮아지기 때문에, 용액내 전해질 농도는 증가하게 되어 제타전위값이 낮아지는 것으로 해석할 수 있으며, 시간이 계속 경과하면 제타전위값이 급격히 떨어져 결국 Gd 침전물은 응집되게 된다.

본 실험에서 숙성시간 90분 이후부터 입도 크기를 확인할 수 없었는데 90분 이후의 제타전위 값이 zero에 가까운 것으로 보아 응집이 일어나는 것으로 판단되며

본 실험을 통해 숙성시간 90분 이내에서 조업하는게 바람직한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액과 요소를 사용하여 구형 단일 입자 크기의 가돌리늄 화합물을 제조한 결과는 다음과 같다.

1. 요소 용액상에서 제조된 가돌리늄 화합물을 IR, X-ray, TG-DTA로 분석한 결과 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O로 판명되었다.

2. Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O는 무정형으로 하소온도 600°C 부근에서 입방체 구조의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 하소되고, 다시 1150°C에서 단사정계 구조의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이가 일어났다.

3. Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O 제조시 요소와 가돌리늄 이온 용액의 농도비를 30 이상으로 하였을시 99% 이상의 높은 회수 효율을 얻을 수 있었다.

4. 구형 Gd(OH)CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O를 얻기 위한 최적 반응 온도는 85°C 부근이며, 온도가 상승될 경우 요소의 분해 속도가 급격히 증가함에 따라 flake형의 침전물이 얻어졌다.

5. 숙성시간에 따른 용액내 제타전위 변화로 숙성시간이 경과함에 따라 입자의 크기는 증가하다가 90분 이후 입자들은 응집되는 현상을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술처 특정연구 개발사업 연구결과의 일부임을 밝히며, 화공 재료연구부의 김영환, 김연구, 정만교씨의 도움에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. W. Bohm, H.D. Kiehlmann, A. Neufert and M. Peehs, "Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upto 9 weight percent, an Established Burnable Poison for Advanced Fuel Management in Pressurized Water Reactors," *Kerntechnik*, **50**(4), 234-240 (1987).
2. IAEA Technical Report, "Review of Fuel Element Developments for Water Cooled Nuclear Power Reactors," IAEA Technical Reports Series No. 299, International Atomic Energy Agency, Vienna (1989).
3. A. Strasser and W. Yario, "Control Rod Materials and Burnable Poisons," EPRI-NP-1974, Electric Power Reserach Institute (1981).
4. L. Goldstem and A. Strasser, "A Comparison of Gadolinia and Boron for Burnable Poison Applications in Pressurized Water Reactors," *Nuclear Technology*, **60**, 352-361 (1983).
5. R. Manzel and W. Dorr, "Manufacturing and Irradiation Experience with UO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fuel," *Am. Ceramic Soc. Bulletin*, **59**(6), 601-616 (1980).
6. H. Assmann, M. Peehs and H. Roepenack, "Survey of Binary Oxide Fuel Manufacturing and Quality Control," *J. Nucl. Mater.*, **153**, 115-126 (1988).
7. T. Sondermann, "Method for Manufacturing Gadolinium-Containing Nuclear Fuels," U.S. Patent No. 4, 278,560 (1981).
8. 大森貞之, "酸化 カトリニウムと二酸化ウラン 粉末の均一混合法," 日本特許 昭 47-36634 (1972).
9. G. Gunduz, I. Onal and H.H. Dumazucar, "Pore Size Distributions in Uranium Dioxide and Uranium Dioxide-Gadolinium Oxide Fuel Kernel Produced by Sol-Gel Technique," *J. Nucl. Mater.*, **178**, 212-216 (1991).
10. 석호철, "고연소도 핵연료 기술 개발," KAERI/RR-694/87, 과학기술처(1988).
11. E. Matijevic and W.P. Hsu, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds," *J Colloid Interface Sci.*, **118**, 506-523 (1987).
12. L.M. D'Assuncao, I. Giolto and M. Ionashiro, "Thermal Decomposition of the Hydrated Basic Carbonates of Lanthanides and Yttrium," *Thermochimica Acta*, **137**, 319-330 (1989).
13. D.J. Sordelet and M. Akinc, "Preparation of Spherical Monosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Precursor Particles," *J Colloid Interface Sci.*, **122**, 47-59 (1988).
14. R.C. Warner, "The Kinetics of the Hydrolysis of Urea and of Arginine," *J Biol. Chem.*, **142**, 709-723 (1942).
15. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley and Sons, New York (1988).