

전하 적정법에 의한 UO_{2+x} 및 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 Nonstoichiometry (x) 측정

강선호 · 이종호 · 유한일 · 김한수* · 이영우*

서울대학교 재료공학부

*원자력연구소

(1997년 5월 28일)

Measurement of Nonstoichiometry (x) of UO_{2+x} and $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ by a Coulometric Titration Method

Sun-Ho Kang, Jong-Ho Lee, Han-Il Yoo, Han Soo Kim* and Young Woo Lee*

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received May 28, 1997)

요 약

전하 적정법을 이용하여 UO_{2+x} 와 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry(x)를 고온에서 in-situ로 측정하였다. 1000°C의 hyperstoichiometric UO_{2+x} ($x>0$)에서 nonstoichiometry의 산소 분압 의존성으로부터 $\log(P_{O_2}/atm) \leq -10.6$ 이하의 낮은 산소 분압 영역에서는 -4가의 유효전하를 갖는 $(2V_62O_7^{2+})^m$ 망울이, 그보다 높은 산소 분압 영역에서는 -1가의 유효전하를 갖는 $(2V_62O_7^{2+})^n$ 망울이 주된 결합임을 알 수 있었다. 또한 UO_{2+x} 에 +3가의 Er이 첨가됨에 따라 양이온의 산화 수용력이 감소하여 사잇자리 산소의 형성이 억제됨으로써 nonstoichiometry 곡선이 높은 산소 분압 쪽으로 이동하였고, U 이온의 평균 원자가로부터 구한 산화 반응 엔탈피는 -180 ± 70 kJ/mole 이었다.

ABSTRACT

The nonstoichiometry (x) of UO_{2+x} and $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ has been in-situ measured against oxygen activity (P_{O_2}) at elevated temperatures by a coulometric titration method. From the dependence of the oxygen excess (x) of UO_{2+x} on P_{O_2} at 1000°C, it has been concluded that $(2V_62O_7^{2+})^m$ and $(2V_62O_7^{2+})^n$ clusters are prevailing at low oxygen partial pressures [$\log(P_{O_2}/atm) \leq -10.6$] and at high oxygen partial pressures [$\log(P_{O_2}/atm) \geq -10.6$], respectively. The nonstoichiometry is found to be reduced with the addition of Er, which is ascribed to the fact that the fixed-valent Er^{3+} reduces the oxidation capacities of UO_{2+x} . The enthalpy of oxygen incorporation in $(Er_{0.06}Li_{0.94})O_{2+x}$ has been evaluated from the mean valences of U-ion as -180 ± 70 kJ/mole.

Key words : Nonstoichiometry, UO_{2+x} , Er-doped UO_{2+x} , Coulometric titration

1. 서 론

현재 핵연료로 가장 널리 쓰이고 있는 재료는 이산화우라늄 (UO_2)이며, 소결성을 향상시키거나 핵적성질을 바꾸기 위해 TiO_2 , Nb_2O_5 , Gd_2O_3 또는 Er_2O_3 등의 첨가물을 UO_2 와 혼합하여 사용하는 경우도 있다. 이러한 핵연료는 원자로 내의 고온, 고방사선 하에서 연소하기 때문에 사용중 여러 가지 물리적, 화학적 변화를 수반하게 되는데, 이때 핵연료의 고온 특성 및 반응성은 재료를 이루고 있는 각 이온들의 이동과 밀접하게 관련되어 있

다. 이러한 물질 이동은 재료의 결합 종류와 농도에 의하여 결정되므로, 우리가 원하는 특성을 지니도록 핵연료를 가공하거나, 원자로내 핵재료의 거동을 예측할 수 있기 위해서는 온도와 평형 산소 분압에 따른 이들 핵재료의 결합구조와 결합농도를 규명하는 것이 필요하다.

일반적으로 금속 산화물의 결합 농도는 산화물의 nonstoichiometry와 직접적인 연관성을 가지므로, 산화물의 nonstoichiometry를 측정하면 금속 산화물에 형성되는 주결합의 농도를 알 수 있다. 뿐만 아니라 이러한 nonstoichiometry의 온도와 산소 분압 의존성으로부터

각 결합들의 대전 상태(charged state), 망울(cluster)의 형성 등과 같은 구체적인 결합구조도 예측할 수가 있다.

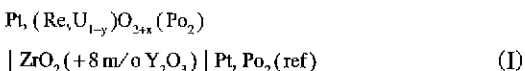
금속 산화물의 nonstoichiometry를 고온에서 측정하는 방법으로는 대표적으로 열중량 분석법 (TGA, thermogravimetry)과 전하 적정법 (coulometric titration)을 들 수 있다. 열중량 분석법은 금속 산화물에서 산소 분자의 출입에 따라 생기는 무게 변화를 측정하는 방법으로, 현재까지 UO_{2+x} ¹⁻³⁾, $(Y,U)O_{2+x}$ ⁴⁾, $(La,U)O_{2+x}$ ⁴⁾, $(Gd,U)O_{2+x}$ ^{5,6)}, $(Pu,U)O_{2+x}$ ⁷⁾, $(Ti,U)O_{2+x}$ ⁸⁾, $(Th,U)O_{2+x}$ ³⁾, $(Er,U)O_{2+x}$ ^{9,10)} 등 많은 UO_2 화합물의 nonstoichiometry 측정에 이용되어 왔다. 전하 적정법은 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 와 같은 고체전해질에서 발생하는 전기적 신호를 측정함으로써 산화물의 nonstoichiometry를 고온에서 in-situ로 상당히 정밀하고 간단하게 측정할 수 있다. 특히, 전하 적정법은 nonstoichiometry의 크기가 작은 산화물의 nonstoichiometry를 측정하는 데에 적합하다는 장점을 가지고 있다.^{11,12)} 그러나 전기화학전지의 구성에 있어서 밀폐와 고체전해질의 전자 전도에 의한 필연적인 누설 전류 등의 문제로 인하여 낮은 온도와 높은 산소 분압 등과 같은 상당히 제한된 범위 내에서만 응용되어 왔다.¹³⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 전하 적정법을 이용하여 UO_{2+x} 와 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2-x}$ 의 nonstoichiometry (x)를 고온에서 산소 분압에 대하여 측정하였고, 본 연구의 결과를 기존의 문헌과 비교하여 결합구조를 해석하였다.

2. 실험방법

AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) 공정으로 제조된 UO_2 분말과 이 분말에 Er_2O_3 를 적정량 첨가, 혼합한 분말로 순수 UO_2 시편과 $(U,Er)O_{2+x}$ 시편을 제조하였다. 순수 UO_2 분말과 혼합분말을 각각 286 MPa로 가압하여 직경 15 mm, 길이 9 mm의 압분체를 제조하였으며, 이 압분체를 1850°C, 수소 분위기에서 4시간동안 소결하였다. UO_2 소결체와 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 소결체를 다시 석영관에 넣고 진공밀봉하여 1000°C에서 405시간동안 균질화처리를 한 다음 diamond cutter로 절단하여 전하 적정용 시편을 제작하였다.

전하 적정법으로 $(Re_xU_{1-y})O_{2+x}$ (Re=U, Er)의 nonstoichiometry를 측정하였는데, 전하 적정법의 원리는 여러 문헌에 잘 기술되어 있다.^{11,19-21)} 전하 적정을 위하여 다음과 같은 전기화학 전지 (I)



을 구성하였고, 실제 제작한 적정용 전지의 단면을 Fig. 1에 개략적으로 보였으며, 그 제작 과정은 다음과 같다.

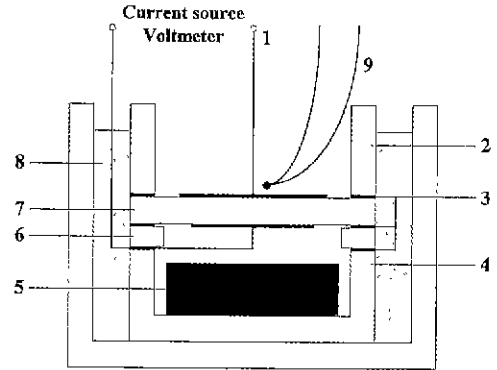


Fig. 1. Schematic diagram of the coulometric titration cell.

1, Pt-lead wire; 2, YSZ ring; 3, Pt foil; 4, alumina cup; 5, specimen; 6, alumina ring; 7, YSZ disk; 8, silicate glass; 9, S-type thermocouple.

고체전해질로는 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ, $Y_2O_3 \cdot ZrO_2$) 디스크 (12.5 mm dia. × 1~1.5 mm thick)를 사용하였고, 전해질을 통하여 전류를 흘리거나 또는 전지 내부의 산소 분압을 측정하기 위하여 YSZ 디스크 양쪽면에 백금 전극을 각각 부착하였다: 먼저 전극을 붙이고자 하는 부위에 백금 paste (No. 5542, unfluxed, Engelhard)를 바르고, 충분히 건조시킨 후 그 위에 적당한 크기의 백금망 (Pt-gause, Aldrich No. 29,809-3, 100 mesh)과 0.2 mm 굵기의 백금선을 놓고 충분한 압력을 가하면서 1000°C에서 약 10시간 동안 열처리하였다.

전지의 내부 전극의 백금 리드선과 YSZ의 전극 이외의 부분과의 전기적 절연을 위하여 알루미늄 고리 (alumina ring, 10 mm O.D. × 8 mm I.D. × 1 mm thick)를 사용하였고, 적정용 시편이 들어가는 공간으로는 알루미늄 컵 (alumina cup, 10.5 mm O.D. × 8 mm I.D. × 3~4 mm high)을 사용하였다. 이 전지 구성요소들 - YSZ 디스크, 알루미늄 고리, 알루미늄 컵, 시편 - 을 Fig. 1에 보인 바와 같이 쌓고, 1000°C에서 Ar을 흘려주며 약 12시간 동안 열처리하였다. 이때 YSZ 디스크와 알루미늄 고리 사이, 알루미늄 고리와 알루미늄 컵 사이의 서로 접촉이 된 면을 다이아몬드 연마제로 0.3 μm까지 미리 연마하였고, 그 사이에 두께가 100 μm이고 내경이 8 mm, 외경이 10 mm인 백금 박판 고리를 끼워넣었다. 이렇게 함으로써 열처리 후 이들 구성요소들을 매우 견고히 접합되게 할 수 있었다.

위와 같이 만들어진 전지를 직경이 더 큰 알루미늄 도가니 안에 위치시킨 후, 전지와 알루미늄 도가니 사이의 공간을 실리카이트 유리 (silicate glass)로 채우고 Ar을 흘려주며 온도를 1000~1100°C로 올려 밀폐를 하였다.

실리케이트 유리의 조성은 1000~1100°C의 온도에서 적절한 점성을 갖도록 선택하여 제조하였는데 (SiO₂ 49wt%, BaO 25wt%, B₂O₃ 16wt%, Al₂O₃ 10wt%), 이 실리케이트 유리는 고온에서 적절한 점성을 갖는 액상이 되어 전지 내부와 외부를 완전히 차단해 준다.

밀폐와 더불어 제작이 완료된 전기화학 전지의 고체 전해질에 일정 시간동안 일정한 전류를 흘려줌으로써 산소를 전지 내부로부터 뽑아내거나 전지 내부로 흘려넣고, 이어 이루어지는 평형 산소 분압을 측정함으로써 시편의 nonstoichiometry 변화를 결정하였다. 전류는 전류공급기 (Keithley model 224, programmable current source)를 사용하여 흘렸으며, 전류를 흘려주는 시간은 디지털 타이머 (한영, model TX7-6)로 정확히 (± 0.003 초) 제어하였다. 적정 온도는 고체전해질의 옆에 위치시킨 S-형 열전대 (S-type thermocouple, Pt/Pt-Rh10%)로 측정하였다.

고체전해질에 I A의 전류를 t 초 동안 흘려주면, 고체 전해질에는 산소만이 흐르므로 고체전해질을 통해 흘러가는 산소 (O₂)의 몰수 ΔN_{O_2} 는 다음의 식 (1)과 같다.

$$\Delta N_{O_2} = \frac{I \cdot t}{4F} \quad (1)$$

이때 시편 공간 내의 자유 부피 (dead volume)가 충분히 작다면 (Re_yU_{1-y})O_{2+x}의 산소 함량 (x)의 변화량 Δx 는 ΔN_{O_2} 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\begin{aligned} \Delta x &\approx \frac{2M}{m} \cdot \Delta N_{O_2} \\ &= \frac{I t M}{2mF} \end{aligned} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 F는 Faraday 상수 (=96487 C/mole), M은 (Re_yU_{1-y})O_{2+x}의 분자량, 그리고 m은 시편의 초기 질량을 나타낸다. 식 (2)에서와 같이 전류의 크기, I와 시간, t를 적절히 조절하여 (Re_yU_{1-y})O_{2-x}의 산소 함량을 임의로 바꾸어준 후, 전지 내부의 평형 산소 분압을 고체전해질의 양단에서 발생하는 기전력(E)으로부터 Nernst 식

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{P_{O_2}}{P_{O_2(ref)}} \right] \quad (3)$$

에 의하여 결정하였다. 식 (3)에서 P_{O₂(ref)}는 전기화학 전지의 바깥쪽에 흘려주는 기체의 산소 분압으로서, 고체전해질의 전자 전도에 의한 누설전류를 최소화하기 위하여 전하 적정 실험을 하는 동안 Ar이나 적절한 비율의 CO₂/CO 혼합 기체를 흘려줌으로써 전지 외부의 산소 분압을 전지 내부의 산소 분압에 근접하게 조

절하였다. 또한 기준 산소 분압을 정확히 측정하기 위하여 측정로와는 별도로 제작한 YSZ 산소 센서를 사용하였다.

Fig. 1과 같은 구조의 전기화학 전지를 이용하여 전하 적정을 할 때 가장 중요한 것은 전해질의 이온전도에 의해서만 산소의 출입이 제어되어야 하는 것이다. 만약 전기화학 전지의 각 연결 부분을 통한 산소 분자의 이동이 있으면, 식 (2)로 결정하는 산소 함량의 변화 Δx 는 큰 오차를 포함하게 된다. 따라서 적정을 수행하기 전에 먼저 전하 적정 전지 (I)의 산소 누설 여부를 확인하였다. 산소 누설 점검을 위하여 YSZ의 양단에 발생하는 기전력이 안정된 값을 보인 후, 기준 산소 분압, P_{O₂}(ref)를 변화시키고 시간에 따른 기전력 변화를 관찰하였는데, 기준 산소 분압을 바꾸기 전과 바꾼 후의 시편 주위의 산소 분압 (P_{O₂})이 오차 범위 내에서 일치하는 결과를 나타내었다. Fig. 2와 Table 1은 이러한 누설점검의 결과이다. 이러한 산소 누설 점검을 통해 본 연구에 사용하는 적정 전지는 누설이 무시할 만하다고 판단하였다.

누설 점검을 통해 전기화학 전지의 밀폐 여부를 확인한 후 적정을 수행하였는데, Fig. 1의 YSZ 디스크에 부착된 백금 전극을 통해 고체전해질에 일정 시간 동안 전류를 흘려줄 때와 전류를 차단한 후의 기전력 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 고체전해질에 전류를 흘려주는 동안에는 기전력이 증가하다가 (a→b), 전류를 차단하면 시간에 따른 기전력의 변화가 전형적인 감쇠곡선(relaxation curve)을 보이는데, 적정 전류를 끊고 일정 시간이 흐른 후에는 시편이 전지 내부의 분위기와 평형을 이루

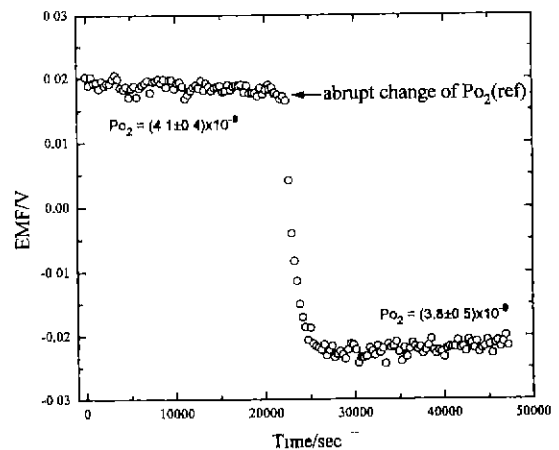


Fig. 2. EMF change with time of the titration cell of Fig. 1 after the surrounding oxygen partial pressure P_{O₂(ref)} abruptly switched from $(8.0 \pm 0.7) \times 10^{-9}$ atm to $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ atm.

Table 1. Numerical Data of the Leak-Test. $P_{O_2}(\text{ref})$ and P_{O_2} are the Reference Oxygen Partial Pressure and the Oxygen Partial Pressure Inside the Chamber, Respectively.

	$P_{O_2}(\text{ref})/\text{atm}$	P_{O_2}/atm	$\text{Log}(P_{O_2}/\text{atm})$
initial ^{a)}	$(8.0 \pm 0.7) \times 10^{-9}$	$(4.1 \pm 0.4) \times 10^{-9}$	-8.39 ± 0.04
final ^{b)}	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-9}$	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-9}$	-8.42 ± 0.05

^{a)} averaged value from $t=0$ sec to 20000 sec in Fig. 2.

^{b)} averaged value from $t=30000$ sec to 47000 sec in Fig. 2.

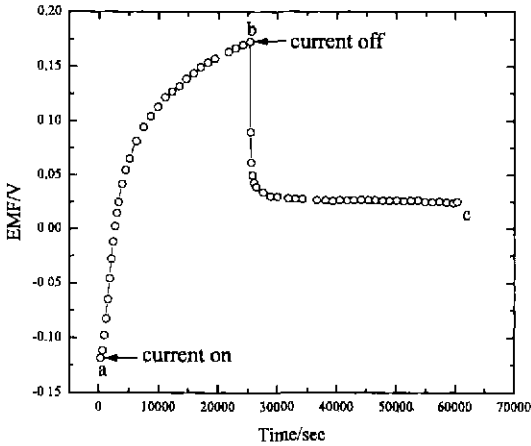


Fig. 3. Typical response of the titration cell.

여 기전력이 더 이상 변화하지 않고 일정한 값을 보인다고 (c 영역). 이때의 기전력을 평형값으로 취하여 전지 내부의 평형 산소 분압을 식 (3)을 이용하여 계산하였다. 이와 같은 a→b→c의 과정을 연속적으로 반복하여 $(Re_yU_{1-y})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry (x)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UO_{2+x} 의 nonstoichiometry(x)

산소 누설 점검을 통해 전하 적정 전지의 밀폐여부를 확인한 후, 전지의 작동성을 확인하기 위하여 비교적 많은 결과가 발표되어 있는 UO_{2+x} 의 nonstoichiometry를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 결과들은 급냉법, EMF 측정법, 열중량 분석법 등 연구자에 따라 여러 가지 실험 방법에 의한 것들로, 각 연구 결과들이 비교적 잘 일치하고 있음을 볼 수 있고, 전하 적정법에 의해 측정된 본 연구의 결과도 기존의 연구 결과들과 잘 일치하고 있다.

형석 구조 (fluorite structure)를 갖는 UO_{2+x} 는 anti-Frenkel형 결함구조를 갖는 것으로 알려져 있다.²⁵⁾ Willis 등^{26,27)}은 중성자 회절법을 통해, 결함 농도가 매우 작은 조성 ($x \approx 0$)을 제외한 대부분의 영역에서 산소 과잉 조성 ($x > 0$) UO_{2+x} 내의 사잇자리 산소 (oxygen in-

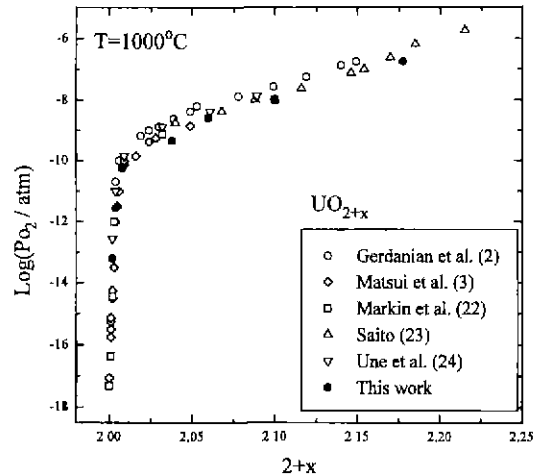
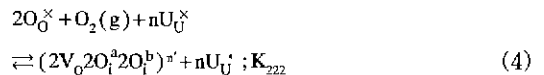


Fig. 4. Nonstoichiometry, x in UO_{2-x} at 1000°C as a function of oxygen partial pressure. Open symbols are from refs. 2,3,22-24).

terstitial, O_i)가 산소 빈자리 (oxygen vacancy, $V_{O..}$)와 (2:2:2) 망울(cluster)을 형성한다고 보고하였다. (2:2:2) 망울은 2개의 산소 빈자리, 2개의 a형 사잇자리 산소, 그리고 2개의 b형 사잇자리 산소로 이루어진 망울, 즉, $(2V_{O..}2O_i^a2O_i^b)^n$ 로서, 현재 산소 과잉 조성의 UO_{2+x} 의 결함 구조 설명에 가장 보편적으로 사용되고 있는 결함 형태이다. 여기서 a형 사잇자리 산소란, 산소가 이루는 정육면체의 한가운데로부터 육면체의 변 (cube edge) 쪽으로 이동해 있는 사잇자리 산소를 의미하고, b형 사잇자리 산소란 육면체의 꼭지점 (cube corner) 쪽으로 이동해 있는 사잇자리 산소를 의미한다. 산소 과잉 조성 UO_{2+x} 에서 (2:2:2) 망울의 생성 반응식을 Kröger-Vink 표시법으로 나타내면 다음과 같다.



K_{222} 는 식 (4)의 반응 평형 상수를, n은 (2:2:2) 망울이 띠고 있는 유효전하를 나타낸다. 식 (4)에 질량작용 법칙 (mass action law)을 적용하면,

$$K_{222} = \frac{[(2V_o2O_i^{a}2O_i^{b})^n][U_U^x]^n}{[O_o^x]^2[U_U^x]^n P_{O_2}} \quad (5)$$

전기 중성 조건 (electroneutrality condition)과 자리 평형 조건 (site balance)으로부터

$$n[(2V_o2O_i^{a}2O_i^{b})^n] = [U_U^x]^n \quad (6)$$

$$2[(2V_o2O_i^{a}2O_i^{b})^n] = x \quad (7)$$

이고, $x \ll 1$ 이므로 $[O_o^x] \approx 2$, $[U_U^x] \approx 1$ 이라 하면, 식 (5)~(7)로부터 산소 분압, P_{O_2} 와 nonstoichiometry, x 는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\log x = K + \frac{1}{(n+1)} \log P_{O_2} \quad (8)$$

식 (8)에서 K 는 산소 분압에 무관한 상수이다. 따라서 $\log P_{O_2}$ 를 $\log x$ 로 나타내면 기울기가 $1/(n+1)$ 인 직선이 된다. Fig. 5에 본 연구 결과와 Kim 등¹⁰⁾의 1200°C 결과를 $\log x$ 에 대한 $\log P_{O_2}$ 로 나타내었는데, 기울기가 완만한 낮은 산소 분압 그리고 기울기가 큰 높은 산소 분압의 두 영역으로 나누어진다. 낮은 산소 분압 영역에서는 $n=4$ 인 직선이, 높은 산소 분압 영역에서는 $n=1$ 인 직선이 Fig. 5의 결과를 가장 잘 설명해줄 수 있다. 이로부터 낮은 산소 분압에서는 -4가의 유효전하를 띠는 $(2V_o2O_i^{a}2O_i^{b})^n$ 이, 높은 산소 분압에서는 -1가의 유효전하를 띠는 $(2V_o2O_i^{a}2O_i^{b})^n$ 이 주된 결함임을 알 수 있다.

3.2. $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry

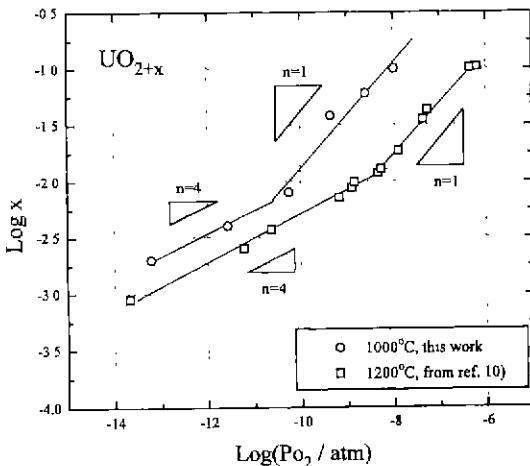


Fig. 5. Log x vs. Log P_{O_2} for hyperstoichiometric UO_{2+x} at 1000°C (this work) and 1200°C (from Kim *et al.*¹⁰⁾).

요약하자면

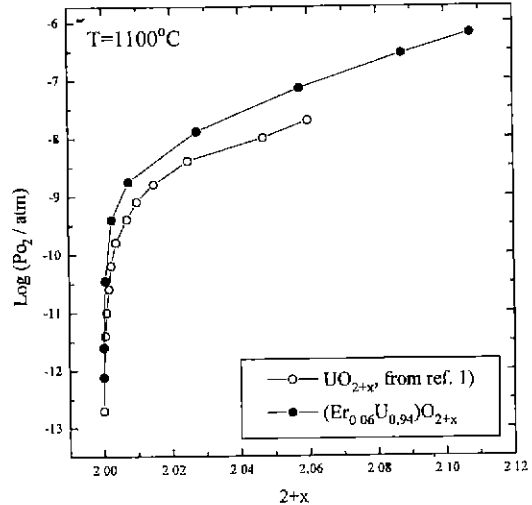
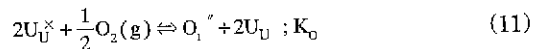


Fig. 6. Nonstoichiometry, x in $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$, at 1100°C as a function of oxygen partial pressure. Data for UO_{2+x} are from ref. 1).

$(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry를 1100°C에서 측정하였고, 그 결과를 문헌에 보고된 1100°C, UO_{2+x} 의 결과¹⁾와 함께 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 UO_{2+x} 에 $Gd^{3,6,28,29}$, $Eu^{28,30}$, $Y^{4)}$, $La^{1)}$, Nd^{31} , $Mg^{42)}$ 등과 같이 +4보다 낮은 원자가를 갖는 원소를 첨가하면, 동일한 산소 분압에서 첨가물이 첨가된 UO_{2+x} 가 순수한 UO_{2-x} 보다 더 작은 nonstoichiometry를 갖는 것으로 알려져 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 원자가가 +3인 Er를 첨가한 경우에도 이러한 경향이 잘 나타난다.

$(Er_yU_{1-y})O_{2+x}$ 의 결함구조 및 nonstoichiometry가 Er의 양, 즉 y 에 따라 어떻게 달라지는가를 살펴보기 위하여 다음과 같은 반응식들을 고려할 수 있다.



식 (9)~(11)에서 K_F , K_U , K_O 는 각 반응식의 반응 평형 상수이다. 실제 $(Er_yU_{1-y})O_{2+x}$ 에서는 결함들이 여러 가지 망울을 형성한다고 알려져 있으나, 여기서는 논의의 편의를 위하여 망울을 고려하지 않고 사잇자리 산소, O_i^{x-} 와 산소 빈자리, V_o 만을 고려하였다. 이와같이 단순 점결함만을 고려하더라도 y 에 따른 $(Er_yU_{1-y})O_{2+x}$ 의 결함구조 및 nonstoichiometry의 변화의 추이를 살펴보고자 하는 본 목적에는 큰 무리가 없을 것으로 생각된다. 식 (9)~(11)에 질량작용법칙을 적용하여 다음과 같이 각 결함의 농도를 $[U_U']$ 의 함수로 표현할 수 있다.

$$[U_U'] = \frac{(1-y)^2 K_1}{[U_U'']} \quad (12)$$

$$[O_i''] = \frac{K_o}{(1-y)^2 K_1^2} P_{O_2}^{1/2} [U_U'']^2 \quad (13)$$

$$[V_o] = \frac{2(1-y)^2 K_F K_1^2}{K_o} P_{O_2}^{-1/2} [U_U'']^{-2} \quad (14)$$

식 (12)~(14)의 유도과정에서 $[U_U^*] \approx 1-y$, $[O_o^*] \approx 2a$ 가정하였다. 식 (12)~(14)를 $(Er_y U_{1-y})O_{2+x}$ 에서의 전기 중성 조건,

$$[U_U'] + 2[O_i''] + [Er_U'] = 2[V_o] + [U_U] \quad (15)$$

에 대입하여 정리하면, $[Er_U'] = y$ 이므로,

$$AP_{O_2}^{1/2} [U_U']^4 + [U_U']^3 + y[U_U']^2 - (1-y)^2 K_1 [U_U'] - BP_{O_2}^{-1/2} = 0 \quad (16)$$

이다. 식 (16)에서 A와 B는 각각 다음과 같다.

$$A = \frac{2K_o}{(1-y)^2 K_1^2} \quad (17)$$

$$B = \frac{4(1-y)^2 K_F K_1^2}{K_o} \quad (18)$$

식 (16)을 풀어 $[U_U']$ 을 구하기 위해서는 먼저 식 (9)~(11)의 반응상수를 알아야한다. Park 등²⁸⁾은 UO_{2+x} 의 결합구조 모델을 제안하고, UO_{2+x} 에서 각 결합생성 반응의 반응 엔트로피와 엔탈피를 계산하였다(Table 2). $(Er_y U_{1-y})O_{2+x}$ 에서 각 결합생성 반응의 반응 상수가 UO_{2+x} 에서의 그것과 동일하다고 가정하고, 1100°C, UO_{2+x} 에서의 K_F , K_1 , K_o 를 식 (16)에 대입해서 풀면, 임의의 산소 분압에서의 $[U_U']$ 를 구할 수 있다. $[U_U']$ 을 알면, 식 (12)~(14)로부터 나머지 결합농도들을 계산할 수 있는데, $y=0, 0.01, 0.06, 0.20$ 에 대하여 이와같은 방법으로 구한 각 결합농도의 산소분압에 따른 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 또한 결합간 망울을 고려하지 않으면,

$$x = [O_i''] - [V_o] \quad (19)$$

이므로, Fig. 7의 $[O_i'']$ 와 $[V_o]$ 로부터 nonstoichio-

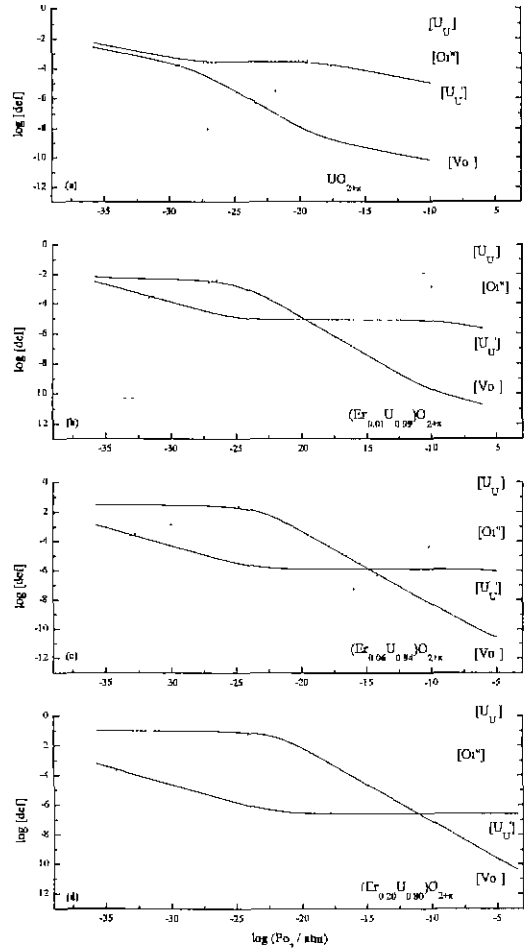


Fig. 7. Calculated defect concentrations in $(Er_y U_{1-y})O_{2+x}$ at 1100°C calculated with the reaction constants taken from ref. 28).

(a) $y=0$ (b) $y=0.01$ (c) $y=0.06$ (d) $y=0.20$

Fig. 8. Nonstoichiometry, x in $(Er_y U_{1-y})O_{2+x}$ at

metry, x를 계산할 수 있고, 이를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 급격한 산소 분압의 변화를 보이는 두 영역이 나타나는데, 하나는 $[O_i''] = [V_o]$ 이 되어 $x=0$ 인 산소 분압 부근이고, 다른 하나는 $[V_o] = y/2$ 가 되어 $x = -y/2$ 인 산소 분압 부근이다. Fig. 6에서 나타나는 급격한 산소 분압의 변화는 바로 전자에 해당한다. Fig. 8은 Er이 첨가됨에 따라 nonstoichiometry 곡선이 높은 산소 분

Table 2. Defect Reactions and their Reaction Entropies and Enthalpies in UO_{2+x} ²⁸⁾

Reaction	Equilibrium constant	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
$O_o^* \rightleftharpoons O_i + V_o$	K_F	-12	322
$2U_U^* \rightleftharpoons U' + U_U$	K_1	-51	302
$2U_U^* + O_o^* \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2(g) + V_o + 2U_U'$	K^R	121	833

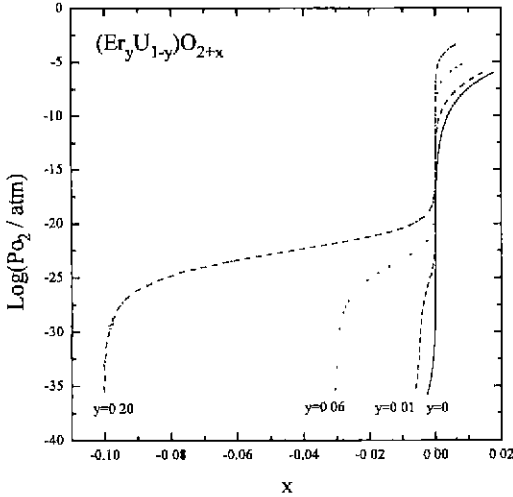


Fig. 8. Nonstoichiometry, x in $(Er_yU_{1-y})O_{2+x}$ at 1100°C for $y=0, 0.01, 0.06,$ and 0.20 calculated with $[O^{2-}]$ and $[VO]$ shown in Fig. 7.

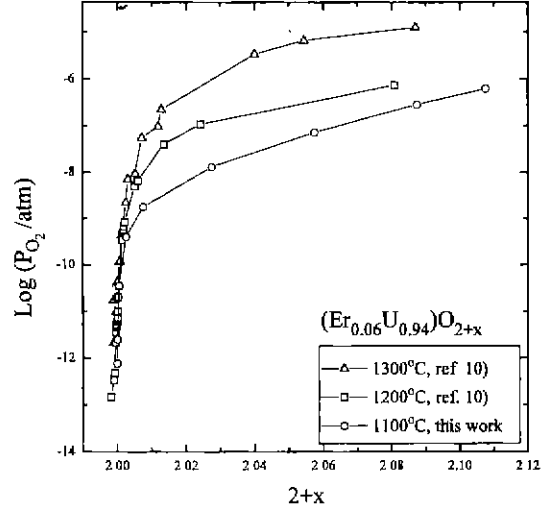


Fig. 9. Temperature dependence of the nonstoichiometry in $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$. Data for 1200° and 1300°C are from ref. 10).

압쪽으로 이동하는 본 연구결과를 잘 설명해주고 있다. Er 첨가에 따른 nonstoichiometry 곡선의 변화의 물리적인 의미는 양이온의 산화 수용력 (oxidation capacity)의 관점에서 생각할 수 있다. 식 (11)에서 볼 수 있듯이 UO_{2+x} 격자 내에 산소가 유입되어 사잇자리 산소가 형성되기 위해서는 +4가의 U 이온 (U^{4+})이 +5가 (U^{5+})로 산화되어야 한다. 그러나 Er 이온은 +3가의 고정된 원자격을 가지기 때문에 +5가로 산화될 수 있는 U 이온의 양은 첨가된 Er의 양만큼 줄어들게 되고, 따라서 전체적으로 양이온의 산화 수용력도 감소한다. 이와같은 양이온의 산화 수용력 감소는 사잇자리 산소의 형성을 억제하므로, 동일한 산소 분압에서 $(Er_yU_{1-y})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry는 UO_{2+x} 의 그것보다 작은 값을 갖게 된다. 낮은 원자격을 갖는 원소를 첨가할 때 nonstoichiometry 곡선이 높은 산소 분압 쪽으로 이동하는 경향은 $Fe_{3-x}O_4$ 에 +2가를 갖는 Mg를 첨가하는 경우에도 나타난다.³³⁾

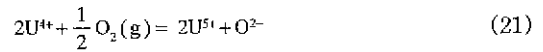
$(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry의 온도에 따른 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 1100°C 결과는 본 연구에서 전하 측정법에 의해 측정된 결과이고, $1200^\circ, 1300^\circ\text{C}$ 결과는 Kim 등⁹⁾이 열중량 측정법에 의해 측정된 결과이다. 온도가 올라갈수록 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry가 높은 산소 분압 쪽으로 이동함을 볼 수 있다. Gibbs-Helmholtz 식에 의하면³⁴⁾,

$$\left[\frac{\partial(\Delta\mu_{O_2}/T)}{\partial(1/T)} \right]_{\delta=\text{const}} = R \left[\frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial(1/T)} \right]_{\delta=\text{const}} = \Delta\bar{H}_{O_2} \quad (20)$$

요약하자

이므로, Fig. 9로부터 $\Delta\bar{H}_{O_2} < 0$ 임을 알 수 있고, 따라서 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2-x}$ 에 산소가 유입되는 산화반응은 발열반응이다.

$(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 에서 산소가 유입되는 산화반응을 격자 구성 성분들로 표현하면 다음과 같다.



식 (21)의 반응 평형 상수를 K_{21} 이라 하고 식 (21)에 질량작용법칙을 적용하면 다음과 같다.

$$K_{21} = \frac{[U^{5+}]^2 [O^{2-}]}{[U^{4+}]^2 P_{O_2}^{1/2}} \quad (22)$$

질량 평형과 전기 중성 조건으로부터,

$$[U^{4+}] + [U^{5+}] = 1 - y, \quad (23)$$

$$4[U^{4+}] + 5[U^{5+}] = V_U(1 - y), \quad (24)$$

$$[O^{2-}] = 2 + x = \frac{3}{2}y + \frac{1}{2}V_U(1 - y), \quad (25)$$

식 (24)와 (25)에서 V_U 는 U 이온의 평균 원자가 (mean valence)를 나타낸다. 식 (23)~(25)를 식 (22)에 대입하여 정리하면,

$$\ln P_{O_2} = -2 \ln K_{21} + 2 \ln \left[\frac{3}{2}y + \frac{1}{2}V_U(1 - y) \right] + 4 \ln \frac{V_U - 4}{5 - V_U} \quad (26)$$

이다. 위의 식 (26)에 $y=0.06$ 과 실험 결과들을 대입하

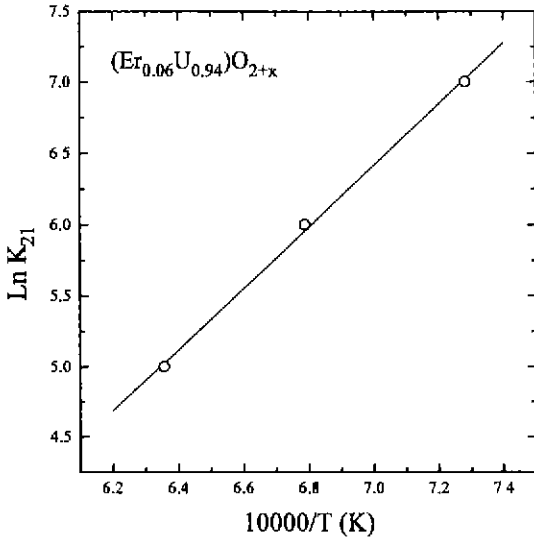


Fig. 10. Variation of $\ln K_{21}$ with $1/T$ for $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$. Data for 1200° and $1300^\circ C$ are calculated ones with the data from ref. 9).

여 K_{21} 을 구한 후, 각 온도에서 평균한 값들을 Fig. 10에 나타내었고, 온도에 대하여 직선 회귀한 결과는 다음과 같다.

$$\ln K_{21} = (-8.69 \pm 0.06) + \frac{(2.16 \pm 0.08) \times 10^4}{T} \quad (27)$$

K_{21} 의 온도 의존성으로부터 구한 식 (21)의 반응 엔탈피는 -180 ± 70 kJ/mole로서, Une 등²⁹⁾이 위와 같은 방법으로 구한 $U_{1-y}Gd_yO_{2+y}$ ($0 < y < 0.27$)의 -152 kJ/mole과 오차범위 내에서 잘 일치한다. 또한 Gibbs-Helmholtz 식으로부터 예상한 바와 같이 산화반응의 엔탈피가 음의 값을 갖는다.

UO_{2+x} 에 Er이 첨가되면 결합구조는 훨씬 더 복잡해지므로, 본 연구의 결과만으로는 $(Er_yU_{1-y})O_{2-x}$ 의 결합구조를 분석하기가 매우 어렵다. Kim 등¹⁰⁾은, 열중량 측정법을 통해 측정한 여러 온도의 nonstoichiometry 결과로부터, 양이온 격자 내에서 정공(hole)을 하나 포획하고 있는 +5가의 U 이온이 첨가된 Er 이온과 중성의 $(Er_U^+U_U^-)^{\times}$ 망울을 형성하고, 2개의 산소 빈자리, 1개의 a형 사잇자리 산소, 그리고 2개의 b형 사잇자리 산소가 음이온 격자 내에서 -1가의 전하를 띠는 $(2:1:2)$ 망울, 즉 $(2V_O^{\times}, 2O_i^b)$ 을 형성한다고 발표한 바 있으나, 보다 더 정확한 결합구조 분석을 위해서는 전기 전도도, 열기전력 등과 같이 결합구조에 밀접한 의존성을 가지는 전기적 성질에 대한 연구가 병행되어야 할 것이다.

4. 요약 및 결론

전하 적정법에 의해 UO_{2+x} 와 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry(x)를 각각 $1000^\circ C$ 와 $1100^\circ C$ 에서 in-situ로 구하였다.

먼저 산소 누설 점검을 통해 전기화학 전지의 밀폐 여부를 확인한 후, 비교적 많은 연구 결과가 발표되어 있는 UO_{2+x} 의 nonstoichiometry를 측정할 결과, 전하 적정법으로 측정된 본 연구의 결과가 급냉법, EMF 측정법, 열중량 측정법 등 여러 가지 다른 방법으로 측정된 기존의 연구 결과들과 잘 일치하였다. $1000^\circ C$ 에서 측정된 UO_{2+x} 의 nonstoichiometry의 산소 분압 의존성으로부터 다음과 같은 결합이 주요함을 알 수 있었다.

낮은 산소 분압 영역

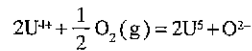
$$[\log(P_{O_2}/atm) \leq -10.6] : (2V_O 2O_i^a 2O_i^b)^m$$

높은 산소 분압 영역

$$[\log(P_{O_2}/atm) \geq -10.6] : (2V_O 2O_i^a 2O_i^b)^n$$

이와같은 결합구조는 Kim 등¹⁰⁾이 $1200^\circ C$ 에서 열중량 측정법에 의해 nonstoichiometry를 측정할 결과로부터 구한 결합구조와 잘 일치한다.

$1100^\circ C$ 에서 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry 곡선은 첨가물이 들어가지 않은 UO_{2-x} 의 그것보다 높은 산소 분압 쪽으로 이동하였는데, 이는 +3가를 띠는 Er 이온이 첨가됨에 따라 양이온의 산화 수용력이 감소하기 때문으로 해석하였다. 즉, +3가로 고정된 Er 이온에 의해 +5가로 산화할 수 있는 양이온의 양이 감소하여 사잇자리 산소의 형성이 억제되므로, 동일한 산소 분압에서 $(Er_yU_{1-y})O_{2+x}$ 의 nonstoichiometry는 UO_{2-x} 의 그것보다 작은 값을 갖게 된다. 또한 $(Er_{0.06}U_{0.94})O_{2+x}$ 의 U 이온의 평균 원자로부터 구한 다음의 산화 반응



의 반응 엔탈피는 -180 ± 70 kJ/mole 로서, $U_{1-y}Gd_yO_{2+x}$ ($0 < y < 0.27$)의 -152 kJ/mole²⁹⁾과 오차범위 내에서 잘 일치한다. 또한 반응 엔탈피가 음의 값을 갖는 것으로부터 위의 산화 반응이 발열반응임을 알 수 있다.

REFERENCES

1. K. Hagemark and M. Broli, "Equilibrium oxygen pressures over the nonstoichiometric uranium oxides UO_{2+x} and U_3O_{8-x} at higher temperatures," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2837-2850 (1966).
2. P. Gerdanian and M. Dodé, "Etude thermodynamique des oxydes UO_{2+x} ," *J. Chim. Phys.*, **62**, 171-184 (1965).
3. T. Matsui and K. Naito, "Oxygen potentials of UO_{2+x}

- and $(\text{Th}_{1-x}\text{U}_x)\text{O}_{2-x}$, *J. Nucl. Mater.*, **132**, 212-221 (1985).
4. K. Hagemark and M. Broli, "Equilibrium oxygen pressures over solid solutions of urania-yttria and urania-lanthana at 1a100° to 1400°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(11), 563-567 (1967).
 5. K. Une and M. Oguma, "Oxygen potential of $\text{U}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}_2$ (UO_2 -3wt% Gd_2O_3) solid solution," *J. Nucl. Mater.*, **131**, 88-91 (1985).
 6. T. B. Lindmer and A. L. Sutton, Jr., "Study of nonstoichiometry of $\langle \text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x} \rangle$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 553-561 (1988).
 7. R. E. Woodley, "Oxygen potentials of plutonia and urania-plutonia solid solutions," *J. Nucl. Mater.*, **96**, 5-14 (1981).
 8. T. Tsuji, T. Matsui, M. Abe and K. Naito, "Oxygen potential, electrical conductivity and defect structure of titanium-doped uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, **168**, 151-156 (1989).
 9. H. S. Kim, Y. K. Yoon, M. S. Yang, "Thermodynamic study on the $(\text{U}_{1-x}\text{Er}_x)\text{O}_{2-x}$ solid solutions," *J. Nucl. Mater.*, **209**, 286-293 (1994).
 10. H. S. Kim, Y. K. Yoon, Y. W. Lee, "Defect structures of $(\text{U}_{1-x}\text{Er}_x)\text{O}_{2-x}$ solid solutions," *J. Nucl. Mater.*, **226**, 206-215 (1995).
 11. R. N. Blumenthal and M. A. Seitz, pp 60-93 in *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass*, part A., Ed. by N. M. Tallan, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974
 12. R. A. Giddings and R. S. Gordon, "Solid-state coulometric titration: Critical analysis and application to wüstite," *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 793-800 (1974).
 13. Y. Ito, T. Maruyama and Y. Saito, "Nonstoichiometry in vanadium pentoxide by coulometric titration," *Solid State Ionics*, **25**, 199-205 (1987).
 14. Y. Ito, T. Maruyama and Y. Saito, "Nonstoichiometry in vanadium pentoxide by coulometric titration," *Solid State Ionics*, **25**, 199-205 (1987)
 15. Y. Ito, T. Maruyama, M. Yoshimura and Y. Saito, "Interpretation of phase relations in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$ at 600°C by coulometric titration," *J. Mater. Sci. Letters*, **8**, 456-458 (1989).
 16. T. Maruyama, A. Yamanaka and Y. Saito, "Phase relation in BaBiO_3 by coulometric titration," *Solid State Ionics*, **36**, 121-126 (1989).
 17. Q. -Z. Zhang, T. Atake and Y. Saito, "Oxygen nonstoichiometry in high-Tc superconductor $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and application of coulometric titration," *Solid State Ionics*, **50**, 209-216 (1992).
 18. L. -Z. Yang, Z. -T. Sui and C. -Z. Wang, "A study on the nonstoichiometry of tin oxides by coulometric titration," *Solid State Ionics*, **50**, 203-208 (1992).
 19. Y. D. Tretyakov and R. A. Rapp, "Nonstoichiometries and defect structures in pure nickel oxide and lithium ferrite," *Trans. Metal. Soc. AIME.*, **245**, 1235-1241 (1969).
 20. S. -H. Kang, H. -I. Yoo, D. -S. Kang and B. -D. You, "Determination of nonstoichiometry(δ) and phase stability region of $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_{3.5}\text{O}_4$ by a coulometric titration method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(12), 1491-1500 (1994).
 21. 강선호, 유한일, "전하 적정법에 의한 홀불이 핵연료의 nonstoichiometry 측정," *요업기술*, **11**(5), 389-394, (1996).
 22. T. L. Markin, V. J. Wheeler, and R. J. Bones, "High-temperature thermodynamic data for UO_{2+x} ," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 807-817 (1968).
 23. Y. Saito, "Nonstoichiometry in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, **51**, 112-125 (1974)
 24. K. Une and M. Oguma, "Oxygen potentials of $(\text{U,Gd})\text{O}_{2+x}$ solid solutions in temperature range 1000-1500°C," *J. Nucl. Mater.*, **115**, 84-90 (1983).
 25. P. Kofstad, in *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*, Ch. 13, John Wiley & Sons, 1972.
 26. B. T. M. Willis, "The defect structure of hyperstoichiometric uranium dioxide," *Acta. Cryst.*, **A34**, 88-90 (1978).
 27. A. D. Murray and B. T. M. Willis, "A neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide," *J. Solid State Chem.*, **84**, 52-57 (1990).
 28. K. Park and D. R. Olander, "Defect models for the oxygen potentials of gadolinium- and europium-doped urania," *J. Nucl. Mater.*, **187**, 89-96 (1992).
 29. K. Une and M. Oguma, "Thermodynamic properties of nonstoichiometric urania-gadolinia solid solutions in the temperature range 700-1100°C," *J. Nucl. Mater.*, **110**, 215-222 (1982).
 30. T. Fujino, K. Ouchi, Y. Mozumi, R. Ueda, and H. Tagawa, "Composition and oxygen potential of cubic fluorite-type solid solution $\text{Eu,U}_{1-x}\text{O}_{2+x}$ and rhombohedral $\text{Eu}_3\text{UO}_{12+x}$," *J. Nucl. Mater.*, **174**, 92-101 (1990).
 31. K. Une and M. Oguma, "Oxygen potentials of $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$ solid solutions in the temperature range 1000-1500°C," *J. Nucl. Mater.*, **118**, 189-194 (1983).
 32. J. Tateno, T. Fujino, and H. Tagawa, "Thermodynamics of $\text{Mg,U}_{1-x}\text{O}_{2+x}$ by EMF measurements. II. Properties at low magnesium concentrations," *J. Solid State Chem.*, **30**, 265-273 (1979).
 33. S. -H. Kang and H. -I. Yoo, "Nonstoichiometry(δ) of $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_{3.5}\text{O}_4$ ferrite spinel," *Solid State Ionics*, **86-88**, 751-755 (1996).
 34. D. R. Gaskell, in *Introduction to metallurgical thermodynamics*, McGraw Hill, New York, 1981.