'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

연소합성공정을 이용한 $CaTiO_3$ 분말의 합성 및 특성

Synthesis and Characterization of $CaTiO_3$ Powder by Combustion Synthesis Process

정충환, 신형철, 박지연, 이희균, 김환영, 홍계원
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

인공암석 (Synroc)**은 고준위방사성폐기물 고화체로서 연구되고 있으며, 페로브스카이트 구조를 지닌** $CaTiO_3$**는 인공암석**(Synroc)**을 구성하는 광물중의 하나이다. 대부분의 폐기물이 질산염의 형태로 처리되기 때문에 질산염을 출발물질로 이용하는 자발착화연소공정을 이용하면 폐기물 원소를 고용한 고화체 분말을 합성할 수 있다. 본 연구에서는** Ca**과** Ti **질산염 및 연료를 이용하여 연소합성법으로** $CaTiO_3$ **분말의 합성시 첨가되는 연료의 종류 및 양에 따라 합성된 분말의 특성을 알아보았고, 또한 분무연소합성법을 응용하여 구형의** $CaTiO_3$ **분말을 합성하였다. 연료의 첨가 유무에 따라서 합성된 분말의 형상을 고찰하였다. 여러 연료중에 글라이신이 상의 형성이나 반응성이 좋은 연료로 사료된다.**

Abstract

Synroc is considered as a one of the most promising candidate for HLW solidification. $CaTiO_3$, perovskite, which is a component of Synroc, can immobilize lanthanide and actinides by forming solid solutions. Generally most of the radioactive wastes elements were treated as a nitrate form. Therfore, the combustion process using metal nitrates as reactant materials can be easily applied to immobilize the radioactive waste elements. In this study, the feasibility of preparing fine, single-phase powders of multi-component oxide by a combustion process was investigated. Generally, the powder synthesized by combustion process showed different characteristics depending on the type and amount of fuel. And the spherical $CaTiO_3$ particles were directly prepared from the aqueous solution by an ultrasonic mist combustion process using an ultrasonic nebulizer as mist generators. The particles prepared with simple spray pyrolysis method using nitrate solution without fuel as precursor solution showed porous and hollow morphology, while the particles prepared with precursor solutions contining fuel showed dense solid morphology. Among various kinds of fuel tested, glycine showed the best result in reaction kinetics and crystalline phase purity.

1. 서 론

고준위 폐기물용 고화매질들 중에서 인공암석(Synroc)은 자연계에서 우라늄이나 토륨과 같은 자연 방사성 동위원소를 결정격자 내에 함유하고 있는 천연광물을 구성광물로 하여 인공적으로 합성한 고화매질이다.[1,2] 따라서 방사성폐기물의 지중 처분시 주변의 지질학적 환경과 장기적인 안정성이 보장될 수 있다는 이점이 있으므로 70년대말에 호주국립대학에서[1] 처음 보고된 후로 일본, 미국, 캐나다, 독일 등에서 연구가 계속되고 있다. 주요 구성 광물질은 zirconolite ($CaZrTi_2O_7$), hollandite ($BaAl_2Ti_6O_{16}$), perovskite ($CaTiO_3$) 이며, 주성분은 TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, BaO, CaO 이다. 이들 광물은 그들의 결정 격자 내에 고준위 방사성 폐기물에서 존재하는 대부분의 원소를 고정할 수가 있다. Perovskite 구조를 가진 $CaTiO_3$는 ABO_3 형태로서 매우 안정한 고용체를 광범위하게 형성할 수 있는 광물로서, 다른 광물보다 제조가 비교적 용이하며 화학양론적으로 CaO와 TiO_2를 혼합해서 소결하면 형성된다. 이 반응은 1100℃ 에서 16시간 정도 하소함으로 완전히 형성된다.•

$$CaO + TiO_2 \longrightarrow CaTiO_3 \ (at\ 1100℃)$$•

Sr+3와 악티나이드계 및 희토류 원소를 고정하는데 크고 가벼운 희토류 원소를 잘 고정한다. Ca자리에 Sr+2, Ba+2, Na+, (REE)+3, Y+3, Cd+2, Cm+3, Am+3, Pu+3 등이 치환될 수 있고, Ti자리에는 Nb+5, Zr+4, Mo+4, U+4, Sn+4, Th+4, Cr+3등이 치환될 수 있다.

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[3-6]을 이용한 분말 제조 방법이 주목 받고 있다. 이 방법들로 부터 얻은 분말은 고순도이며 조성이 균일하고 입자의 크기는 작지만 원료로 사용되는 Alkoxide등이 고가라는 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 합성

하는 방법이다.[7-9] 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 일반적인 자발착화연소법과 분무연소합성공정을 이용하여 인공암석 구성광물 중 하나인 $CaTiO_3$ 분말을 합성하여 분말의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

$TiO(NO_3)_2$ 용액에 $Ca(NO_3)_2$와 연료를 첨가하여 연소합성에 필요한 수용액을 제조하였다. 연료와 금속 질산염의 첨가량은 S.R. Jain 등이[10] 제안한 반응계의 반응식에 따른 계산법에 의해서 전체 반응물 중에서 즉, 연료와 금속 질산염의 산화될 수 있는 원자가 (oxidizing valence)와 환원될 수 있는 원자가 (reducing valence)를 계산하여 조절하였다. 자발착화연소합성법은 열판을 이용하여 비이커내의 수용액을 가열하여 합성하였으며, 분무연소합성법은 초음파 분무기를 이용하여 미세한 액정으로 만들어 반응로에서 연소합성 하였다. 자발착화 연소합성법과 분무연소합성법으로 합성된 분말의 특성은 X선 회절분석(Rigaku)에 의한 상분석, 주사전자현미경(Jeol)과 투과전자현미경(Jeol)에 의한 미세구조 분석, BET법에 의한 비표면적 측정, EDS에 의한 원소분석을 하였다. X선 회절분석은 2θ가 20~80° 범위에서 scan 속도가 4°/min으로 하였고, peak의 결과로 입자크기를 계산하였다. 일차 입자크기와 morphology는 200 KeV, 투과전자현미경을 통하여 image와 SAD (selected area diffraction) pattern을 관찰하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 자발착화연소합성법에 의해서 제조된 분말의 특성

일반적으로 연소합성법에 의한 분말제조는 반응하는 연료의 종류와 조성이 전체 연소반응성과 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 연료 종류, 조성 및 양에 따라 각기 다른 거동을 나타낸다. 연료 종류는 연료가 지니고 있는 화학적 기(chemical group) 차이를 의미하며, 일반적으론 알카리 족과 알카리 토족 금속에 대한 질산염의 연소반응은 카르복실산(carboxylic acid) 기가 관여를 하고, 전이족 금속이나 알

루미늄은 아민기가 관여를 한다고 알려져 있다.[7] 본 연구에서는 아민기만을 지니고 있는 우레아, 카르복실산기만을 지니고 있는 구연산 및 아민기와 카르복실산기를 모두 지니고 있는 글라이신을 각각 혹은 두 연료를 혼합하여 연료 종류에 따른 연소반응 특성에 대해서 고찰하였다. $CaTiO_3$는 알카리 토족 금속인 Ca와 천이족 금속인 Ti을 동시에 지닌 물질이기 때문에 위의 화학적기에 따른 연소거동을 고려하면 아민기와 카르복실산기를 모두 지닌 연료에서 좋은 반응이 발생하리라 추정된다. 연료의 종류에 따른 각 질산염들의 연소거동 특성은 표 1과 같다. $Ca(NO_3)_2$와 $TiO(NO_3)_2$의 혼합체의 연소거동은 아민기만을 지닌 우레아를 연료로 사용한 경우는 연소반응이 전혀 일어나지 않았으며, 카르복실산기만을 지닌 구연산을 연료로 사용된 경우는 매우 약한 반응이 발생했지만 상을 형성하기에 미약한 불꽃이 관찰되었다. 그러나 우레아와 구연산을 혼합한 연료를 사용한 경우는 강한 연소반응이 발생되었고, 아민기와 카르복실 산기를 동시에 지닌 글라이신을 연료로 사용한 경우에도 매우 강한 반응이 발생하였다. 즉 $CaTiO_3$를 합성하기 위해서는 아민기과 카르복실산기가 동시에 포함된 연료가 효과적임을 알 수 있다.

Table 1. Effect of fuel types and compositions on the synthesis of $CaTiO_3$ powder

Composition of the fuel(mol) (for 1 mol of $CaTiO_3$)			Reactivity	Phase (XRD)
Urea	Citric acid	Glycine		
10/3	-	-	no reaction	$Ca(NO_3)_2$, TiO_2(anatase)
5/3	5/9	-	strong reaction	$CaTiO_3$
-	10/9	-	weak reaction	$CaTiO_3$ (impurity)
-	-	20/9	very strong reaction	$CaTiO_3$

각 연료로부터 생성된 반응물의 상을 확인하기 위한 X선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 우레아만을 연료로 사용한 경우는 $CaTiO_3$ 상은 관찰되지 않았으며, $Ca(NO_3)_2$를 주된 상으로 $CaCO_3$ 와 TiO_2 상들이 관찰되었다. 즉, $Ca(NO_3)_2$는 대부분 반응되지 않은 채 그대로 남았으며, 우레아 분자 내의 일부 탄소가 반응하여 소량의 $CaCO_3$가 생성되었다고 생각된다. 그리고 $TiO(NO_3)_2$는 침전물이 80℃ 이상에서는 TiO_2의 anatase 상이 생성되는 특성을 고려하면 우레아를 연료로 사용한 경우에는 별다른 연소반응 없이 용매인 증류수만이 증발되었다고 판단된다. 구연산만을 연료로 사용한 경우에는 미량의 $CaTiO_3$ 상이 관찰되나,

약한 연소반응으로 인하여 대부분이 비정질상으로 존재하고 있다고 판단된다. 반면 아민기와 카르복실산기를 동시에 지닌 우레아와 구연산의 혼합연료나 글라이신에서는 $CaTiO_3$ 결정체가 잘 형성되었음을 볼 수 있다. 즉 앞에서 언급한 바와 같이 연료가 지닌 화학적 기의 종류가 연소반응에 중요한 역할을 하며, $CaTiO_3$가 자발착화 연소반응이 발생하려면 아민기와 카르복실산기가 동시에 존재하여야 함을 알 수 있었다. Fig. 2는 서로 다른 연료로부터 합성된 분말의 주사전자현미경 사진으로 (A)는 우레아만을 연료로 합성한 경우이고, (B)는 구연산만을 연료로 사용한 경우이며, (C)는 글라이신을, (D)는 우레아와 구연산을 혼합한 연료를 사용한 경우이다. 우레아만을 연료로 사용하면, Fig. 2 (A)에서 볼 수 있듯이 큰 응집체가 형성되어 있으며, 앞의 연소반응양상과 상분석에서 언급하였듯이 별다른 반응이 없이 뭉쳐있는 cake 양상을 나타내었다. 한편, 구연산만을 연료로 사용한 경우는(Fig. 2 (B)) 연소반응으로 비롯된 다공질체가 형성되었을 볼 수 있으나, 상분석 결과를 함께 고려하면 약한 반응만이 발생되었다고 생각된다. 반면, Fig. 2 (C)와 (D)에 나타낸 카르복실산기와 아민기를 동시에 지닌 연료인 글라이신이나 우레아와 구연산의 혼합연료를 사용하여 합성된 분말들의 미세구조를 보면, 다공성의 망목구조를 지닌 응집체들을 볼 수 있다. 자발착화 연소반응에서는 반응하는 동안 연료나 질산염으로부터 다량의 CO_2, N_2, H_2O가 발생하게 되며, 이에 따라 얻어지는 분말은 다공성 조직을 지닌 매우 미세한 입자의 응집체가 형성되게 된다. 이 응집체는 쉽게 분쇄될 수 있으며, 실제로는 매우 미세한 일차입자로 구성되어 있다. 일차입자의 크기와 모양을 알아보기 위하여 글라이신을 연료로 합성된 분말의 투과전자현미경관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 미세구조 사진에서 보면 합성된 분말들은 매우 미세한 입자들이 뭉쳐져 있었으며, 입자크기가 20~30nm 정도인 구형이었다. 일차 입자크기는 X선 회절분석 결과에서 부터 계산한 입자크기 값과 비슷하였으며, SAD pattern 상에서 관찰된 원형 회절원은 합성된 분말이 매우 미세한 결정상임을 뒷받침해 주고 있다. 이 분말들은 EDS 결과에 의하면 구성원소는 Ca, Ti, O로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 형성된 $CaTiO_3$ 분말의 비표면적은 10 m^2/g 이상으로서 합성된 분말은 입자크기가 미세한 나노결정체임을 알 수 있다.

연소합성시 첨가되는 연료 양을 변화시켜 연소반응 거동을 살펴보았다. 글라이신을 연료로 사용하여 연료 첨가량을 fuel-lean, fuel-stoichiometric, fuel-rich로 변화시켜 상형성에 미치는 영향을 살펴본 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 fuel-lean의 경우는 화학정량적인 양보다 연료를 50% 적게 첨가한 것이며, fuel-rich의 경우는 화학정량 보다 2배의 연료를 첨가한 경우이다. 연료가 적게 첨가된 경우는 연소반응 온도가 낮기 때문에 연소반응이 완전하게 이루어지지 않아서 결정성이 결여된 $CaTiO_3$ 분말과 미반응으로 인한 TiO_2 (anatase) 분말이 형성 되었다. 연료가 적게 첨가되어 연소되면, 결정질 분말의 생성은 어려우며 오히려 비정질 분말이 형성된다고 알려져 있다.[7] 이는 전체적인 반응의 완

전성 결여, 즉 연소 구동체의 부족으로 인하여 일어난 것으로 사료된다. 반면 연료가 많이 첨가된 fuel-rich의 경우는 연소 구동체의 증가로 활발한 반응이 일어났으며, fuel-rich의 조성이 더 급격한 반응이 발생한다고 보고되고 있다.[7]

(2) 분무연소합성법에 의해서 제조된 분말의 특성

위에서 언급한 일반적인 자발착화연소합성은 연속합성 및 대량생산에 어려움이 있으므로 $CaTiO_3$ 분말 이나 방사성폐기물 원소가 포함된 분말을 합성하기 위하여 분무합성공정을 이용하여 제조하였다. 이 공정은 질산염의 형태인 Ca, Ti 염과 연료가 첨가된 수용액을 초음파 분무노즐을 통하여 연속적으로 분무하여 고온의 반응기에서 자발착화연소하는 공정이다. 본 연구에서는 연료를 첨가한 전구용액을 사용하는 분무연소공정 (spray mist combustion)과 연료가 첨가되지 않은 전구용액을 사용하는 분무합성공정 (spray pyrolysis)의 두가지 조건으로 분말을 제조하여 그 형상을 관찰하였다.

Fig. 5의 (a)는 0.05 M의 calcium nitrate와 titanium nitrate의 혼합 수용액을 800°C에서 초음파 분무합성한 $CaTiO_3$ 분말의 주사전자현미경 사진이다. 평균크기가 0.5~1.5 μm인 구형의 분말이 형성되었으며, 몇몇의 분말은 합성시에 수분 및 질산염성분의 증발로 인하여 입자표면에서의 용질의 표면석출로 인하여 내부의 반응생성물이 입자외부로 방출되지 못하여 생긴 입자 내부의 압력 증가로 입자가 깨어진 형태로 존재하였다. 그림 6의 (a)는 합성된 분말의 투과전자현미경 사진이다. 구형의 모양을 유지하고 있으며 SAD 분석이 뚜렷한 링 패턴으로 형성되는 것으로 보아서 아주 미세한 일차압자로 구성되어 있음을 알 수 있다. 한편 그림 5의 (b)는 calcium nitrate와 titanium nitrate의 혼합 수용액에 화학정량으로 계산된 연료(글라이신)를 첨가한 수용액을 이용하여 800°C에서 초음파를 이용하여 분무하여 합성시킨 분말의 미세구조 사진이다. 평균크기는 0.5~1.0 μm이며, 대부분의 분말이 구형을 유지하였으며 파손된 입자는 거의 관찰할 수가 없었다. 이는 투과전자 현미경 사진에서도 알 수 있다(그림 6 (b)). 연료첨가 유무에 따라서 분무합성법 및 분무연소법으로 합성된 분말이 완전한 결정체를 이루었는지 또는 미 반응물의 유무를 관찰하기 위하여 각 경우의 합성된 분말의 온도증가에 따른 무게변화를 관찰하였다. 분무연소법으로 합성된 분말의 경우는 무게감소가 3% 미만으로 나타났으며 이는 별도의 하소공정이 없이 분말이 완전히 형성됨을 알 수 있었다. 반면에 연료가 첨가되지 않은 경우는 6%이상의 무게 감소가 생겼으며 이는 분무합성과정에서 반응이 완결되지 못하고 약간의 미반응물이 존재하는 것을 의미한다. 따라서 이경우는 별도의 열처리 공정이 필요함을 알 수 있다. 이와같이 연료의 유무에 따라서 분무 합성(연료가 없음) 및 분무 연소합성(연료가 있음)된 분말의 형상이 다른 이유는 일반적으로 용액은 열에 의하여 쉽게 증발되는 용매(본 연구에서는 water)와 증발되지 않는 용

질(본 연구에서는 calcium nitrate and titanium nitrate)로 구성되어 있으며, 초음파 인가로 만들어진 용매와 용질을 포함한 미세 액적의 온도가 올라가면 액적의 표면에서부터 물이 증발하고 이로 인하여 액적 표면의 용질집합체는 불투수층을 형성한다. 따라서 입자 표면에 Ca 나 Ti 질산염이 석출되어 많은 수의 미세한 입자를 형성하여 얇은 표면층을 형성한다. 이렇게 형성된 표면층으로 물질이동이 일어나게 되어 반응이 계속됨에 따라 입자의 내부가 비어있는 형태의 분말이 형성된다. 따라서 분말의 소결이 계속 진행되면 $CaTiO_3$ 분말은 내부가 빈 hollow particle을 형성하게 된다. 반면에 분무연소합성(연료 첨가의 경우)는 물의 증발이 있은 후에 액적내부는 질산염과 연료의 혼합상태로 점도가 높은 상태로 존재하며 온도가 더 상승하게 되면 질산염과 연료의 산화.환원반응이 액적내부에서 국부적으로 일어나게 됨으로서 액적 전체에 걸쳐서 일시적으로 반응이 일어나게 된다. 이때 반응으로 인하여 발생하는 가스상은 국부연소반응으로 인하여 형성되는 미세한 통로를 통하여 외부로 방출이 용이하기 때문에 내부가 차있는 치밀한 분말이 형성된다. 이는 앞에서 언급한 무게감소 결과에서도 알 수 있다.

4. 결 론

자발착화연소법을 이용하면 인공암석의 한 구성광물인 $CaTiO_3$를 쉽게 합성할 수 있음을 확인하였으며, 연소합성된 분말은 일차입자 크기가 20~30 nm 정도인 nano 크기로 매우 미세하였다. 연소합성시 사용하는 연료 종류와 양에 따라 형성되는 분말의 특성이 크게 변화하였다. 아민기와 카르복실기가 적절히 혼합된 우레아와 구연산의 혼합연료나 양쪽성 분자를 지닌 글라이신을 연료로 사용하였을 경우에 활발한 연소반응을 보이며 미세한 $CaTiO_3$ 분말이 합성되었다. 연료의 양은 연료와 질산염이 화학정량 조성비를 가질 때 가장 적정하다고 판단되며, 글라이신의 경우 20/9 mol%에 해당된다. 또한 분무합성법으로 합성된 분말은 hollow particle을 형성하였으며, 분무연소합성법으로 합성된 분말은 국부적인 연소합성반응으로 인하여 치밀한 구형의 분말이 형성되었다. 질산염의 형태로 발생되는 고준위폐기물을 고화시킬 수 있는 새로운 방법으로 자발착화 연소반응을 이용하면 인공암석 고화체의 출발분말을 쉽게 합성할 수 있으므로 공정의 단순화 및 경제성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. A.E.Ringwood, S.E.Kessenm and K.D.Reeve, "Synroc", pp233-334 in Radioactive Waste Form for the Future, Ed by W. Lutze, North-Holland Physics Pub., Am, 1988.
2. **정충환**, **최종원**, **황주호**, **전관식**, "**고준위 방사성폐기물고화체인** Synroc", **요업재료의 과학과 기술** 6[1], 64-80, 1991.
3. S. Hirano, T. Hayashi, and T. Kageyama, J. Am. Ceram. Soc., 70[3] 171-74 (1987).
4. M.A.Valenzuela, and V.H.Lara, J. Am. Ceram. Soc., 79[2] 455-460 (1996).
5. O.Renoult, J.-P.Korb and M.Boncoeur, J. Am. Ceram. Soc., 77[1] 249-253 (1994).
6. Y.C.Kang, S.B.Park and S.W.Kwon, J. Colloid and Interface Sci., 182, 59-62 (1996)
7. L. A. Chick, and J. L. Bates, pp. 117-126 in Proc. 15th Annual Conference of Fossil Energy Materials (1991).
8. J.J.Kingsley, K.Suresh and K.C.Patil, J. Mater. Sci., 25, 1305-1312 (1990).
9. P.Ravindranathan and K.C.Patil, J. Mater. Sci., 22, 3261-3264 (1987).
10. S.R.Jain, K.C.Adiga and V.R.Pai Vernekar, Combust. Flame, 40, 71-79 (1981)

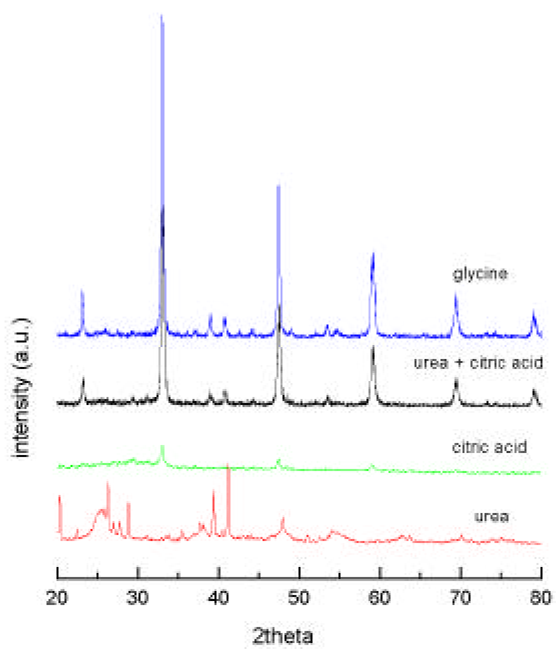
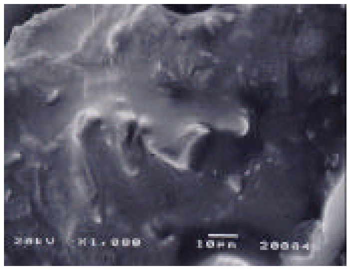
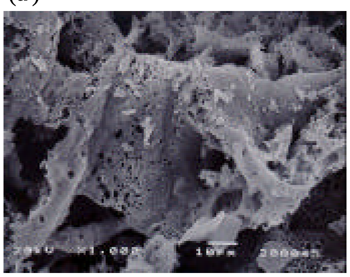


Fig. 1. XRD patterns of as-synthesized powders with various fuel type and composition



(a)

(b)



(c)

(d)

Fig. 2. SEM micrographs of the as-synthesized $CaTiO_3$ powders prepared by combustion process with various fuel type and composition ; (a) urea, (b) citric acid (c) glycine and (d) mixture of urea and citric acid

Fig. 3. TEM micrographs and SAD pattern of the $CaTiO_3$ powders

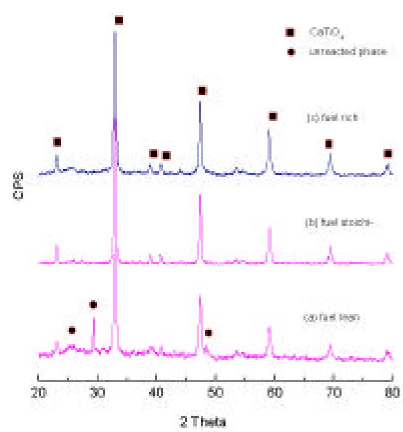


Fig. 4. XRD patterns for $CaTiO_3$ combusted under three glycine/nitrate ratio

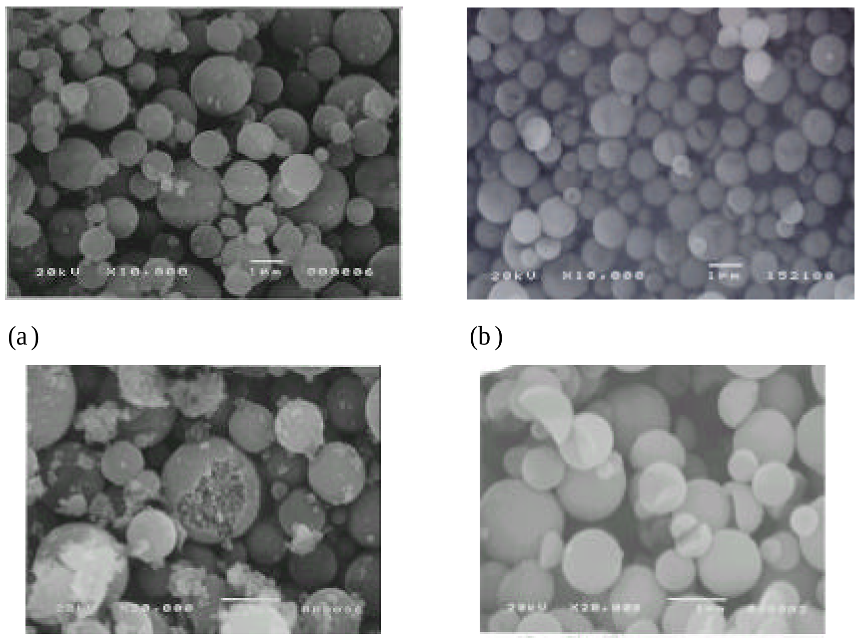


Fig. 5. SEM micrographs of the as-synthesized $CaTiO_3$ powders made by UMCP

(a) without fuel and (b) with fuel

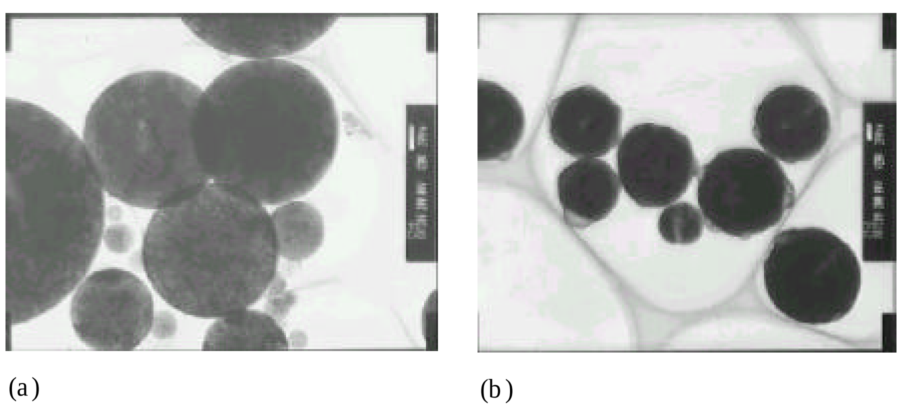


Fig. 6. TEM micrographs of the as-synthesized $CaTiO_3$ powders made by UMCP

(a) without fuel and (b) with fuel