

**원자력 기반 연구**  
**Basic Research for Nuclear Energy**

**스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구 (I)**

**- 연차보고서 -**

**A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical  
Behaviors of Spinel Compounds (I)**

**KAERI**

**한국원자력연구소**

# 제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 2001년도 “스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구 (I)”  
과제의 연차보고서로 제출합니다.

2001년 12월

과 제 명 :  
스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구

과제책임자 : 성 기 응

참 여 자 : 김 광 락

조 영 현

# 요 약 문

## I. 제 목

스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구 (I) (연차보고서)

## II. 연구의 목적 및 중요성

원전 1차계통 냉각재와 접촉하는 금속재질의 표면에 형성된 보호성 산화물 피막의 주성분은  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 와 같은 스피넬(spinel) 구조의 화합물들이다. 스피넬 화합물들은 냉각재 내 용해 및 이동, 노심 내 축적 및 방사화, 재용출 및 이동, 노외 축적 등 일련의 과정을 통해 배관계통 표면에 방사선장을 형성한다. 이러한 방사선장을 감소시키기 위해서는 스피넬 화합물의 고온수 내 수화학적 거동에 대한 해석이 중요한 역할을 차지한다. 스피넬 화합물의 고온수 중 안정도와 용해 반응 등 수화학적 거동을 이해하기 위해서는 화학 열역학적 해석과 관련 데이터들이 필수적으로 요구된다. 1차계통 내 스피넬 화합물은,  $Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ ,  $Ni(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ ,  $Co(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ ,  $Zn(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$  등과 같이, 비-화학량론적 혼합 스피넬 구조를 지니며, 이러한 혼합 스피넬 화합물에 대한 화학 열역학적 해석방법이 아직 잘 확립되어 있지 않다.  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 는  $Fe_3O_4$ 와  $NiFe_2O_4$  성분이 혼합된 비-화학량론적 역 스피넬로서, 그 생성자유에너지  $\Delta G_f^\circ$ 와 같은 열역학적 데이터가  $Fe_3O_4$ 와  $NiFe_2O_4$ 로부터 혼합 엔트로피(entropy)만을 고려하는 내삽법(interpolation)으로 계산될 수 있다. 그러나, 최근 1차계통 방사선장 형성 저감화를 위해 고려되고 있는 아연(Zn) 화합물 첨가효과에 대한 평가에서는  $NiFe_2O_4$ - $ZnFe_2O_4$  혼합 스피넬의 열역학적 거동에 대한 해석이 요구되는데, 이 스피넬이 정상인지 역인지 알려져 있지 않기 때문에 내삽법이 가능하지 않다. 따라서, 비-화학량론적 혼합 스피넬 화합물의 화학거동을 보다 정밀하게 해석하기 위한 새로운 열역학적 방법이 요구되고 있다. 본 연구에서는, 원자로 1차측 수화학 계통 내 방사선장 형성거동 해석에서 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적 화학거동 특성을 고찰하고, 화학 열역학적 해석모델을 도출하여, 1차계통 방사선장 저감화 해석 및 평가기술의 기반을 구축하고자 하였다.

## III. 연구의 내용 및 범위

스피넬 구조 내 양이온 분포 특성을 해석하고, 스피넬 격자 내 양이온 부위 이동 반응모델을 수립하였다. 부위선취 에너지(site preference energy)를 도입한

계산모델을 설정하고, 부위이동에 따른 비-화학양론 및 자유에너지 변화( $\Delta G_f^\circ$ ) 계산식을 정립하였다. 화학양론적 혼합 스피넬의 비-화학양론 및 자유에너지 변화를 계산하고, Fe(II)- 및 Ni(II)-Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계, Co(II)- 및 Zn(II)-Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계를 평가하였다. 공침법에 의한 2성분계 혼합 스피넬 합성방법을 정립하여, 최종생성물 조성에 영향을 주는 수용액 pH-조절제 및 공침물-세척제 조건을 선정하고, 제조된 시편으로 분석 확인하였다.

#### IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

스피넬의 화학 열역학적 해석모델을 설정하여 양이온 분포 및 자유 에너지 변화를 계산하였다.

Co, Zn, Fe, Ni이 함유된 스피넬의 조성을 계산한 결과, 250°C에서 Co<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.85</sub>[Co<sub>0.85</sub>Fe<sub>1.15</sub>]O<sub>4</sub> 및 Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>[Zn<sub>0.25</sub>Fe<sub>1.75</sub>]O<sub>4</sub> 조성으로, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 상대적으로 거의 완전한 역 스피넬 조성으로, Fe-Co 혼합 시에는 Fe<sup>2+</sup><sub>0.479</sub>Co<sup>2+</sup><sub>0.00075</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.520</sub>[Fe<sup>2+</sup><sub>0.021</sub>Co<sup>2+</sup><sub>0.499</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>1.479</sub>]O<sub>4</sub>로 나타났다.

Ni<sub>0.75</sub>Fe<sub>2.25</sub>O<sub>4</sub>를 공침법으로 제조하고 분석 확인한 후, 니켈 페라이트의 최종 조성이 초기 주입 비와 거의 동일한 수용액 pH 조절제-공침물 세척제 계, 즉, potassium carbonate-2차 증류수 계를 사용하는 합성 조건을 도출하였다.

이 결과는 차기 년도의 3-성분 계 혼합 스피넬의 화학 모델 설정과 열역학적 계산식 도출 및 합성 방법 정립에 활용될 것이다.

# SUMMARY

## I. Project Title

A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical Behaviors of Spinel Compounds (I)

## II. Objective and Importance of the Project

In PWR primary water chemistry system, the major component of the protecting oxide film on the surface of metal-based material contacted with coolant is spinel-structured compounds such as  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ . Spinel compounds form local radiation fields on the surface of the pipings, after dissolution and transportation, accumulation, radio-activation, re-dissolution and transportation, accumulation. For reducing the radiation fields, it is important to estimate the water chemistry behaviors of the non-stoichiometric spinel compounds.

In this study, we investigate the high temperature thermodynamic chemistry behaviors of the spinel compounds concerning the radiation field formation.

## III. Scope and Contents of Project

The characteristics of cation distribution in the spinel lattice was estimated by thermodynamic calculation. The non-stoichiometry and the change of free energy were calculated for the system such as Fe(II)- and Ni(II)-Fe(III) $_2O_4$ , Co(II)- and Zn(II)-Fe(III) $_2O_4$ . After a 2-component spinel was synthesized by co-precipitation method and identified, the agents for solution pH controlling and co-precipitate washing were selected.

## IV. Results and Proposal for Applications

With thermodynamic spinel models, the cation distribution and free energy change dependent on temperature was calculated. For the spinel containing Co, Zn, Fe or Ni at 250°C, the calculated results showed the composition of  $Co_{0.15}Fe_{0.85}[Co_{0.85}Fe_{1.15}]O_4$ , and  $Zn_{0.75}Fe_{0.25}[Zn_{0.25}Fe_{1.75}]O_4$ .  $FeFe_2O_4$  or  $NiFe_2O_4$  was shown to have almost complete inverse spinel composition. The mixing of Fe-contained ferrite and Co-contained one gave the

composition of  $\text{Fe}^{2+}_{0.479}\text{Co}^{2+}_{0.00075}\text{Fe}^{3+}_{0.520}[\text{Fe}^{2+}_{0.021}\text{Co}^{2+}_{0.499}\text{Fe}^{3+}_{1.479}]\text{O}_4$  at 250°C.

$\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$  was synthesized by co-precipitation and identified with XRD, SEM, XPS and EDX. When potassium carbonate and secondary distilled water were used as solution pH controlling agent and co-precipitate washing agent, respectively, the final composition ratio of Ni and Fe in the ferrite appeared to be almost identical to the initial one.

These results would be based on modelling of mixed spinel chemistry, deduction of calculation equations and synthesis of 3-component spinels.

# CONTENTS

## SUMMARY

Chapter 1	Introduction .....	1
Chapter 2	Main discourse .....	4
Section 1	Models for chemistry and thermodynamic calculation of spinel compound .....	4
1.	General spinel chemistry .....	4
2.	Inverse- and normal-spinel .....	6
3.	Inverse-inverse and inverse-normal mixed spinel .....	8
4.	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mixed spinel .....	9
Section 2	Calculation of thermodynamic behaviors of spinel compounds .....	9
1.	Non-stoichiometry model of spinel .....	9
2.	Non-stoichiometry of single spinel .....	10
3.	Non-stoichiometry of inverse-inverse spinel .....	14
Section 3	Synthesis of spinel compound .....	19
1.	Synthesis of nickel ferrite .....	19
2.	Identification of nickel ferrite .....	22
Chapter 3	Conclusion .....	28
References	.....	29

# 목 차

요 약 문	
제 1 장 서 론	1
제 2 장 본 론	4
제 1 절 스피넬 화합물의 화학 및 열역학 계산 모델	4
1. 스피넬 화합물의 일반적 특성	4
2. 단일 역- 및 정상-스피넬 모델	6
3. 역-역 및 역-정상 혼합 스피넬 모델	8
4. $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 혼합 스피넬 모델	9
제 2 절 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 계산	9
1. 스피넬의 비-화학양론 계산 모델	9
2. 단일 스피넬의 비-화학양론 계산	10
3. 역-역 스피넬 혼합의 비-화학양론 계산	14
제 3 절 스피넬 화합물의 합성 및 확인	19
1. 2-성분 계 니켈 페라이트 합성	19
2. 니켈 페라이트 분석 및 확인	22
제 3 장 중 간 결 론	28
참 고 문 헌	29



## 표 목 차

Table 1	General chemistry characteristics of spinel compounds .....	5
Table 2	The values of a, b and $\Delta G_0$ for non-stoichiometric ferrites .....	11
Table 3	The values of a, b, x, y and $\Delta G^0$ for non-stoichiometric mixed $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ with temperature, when $k = 0.5$ .....	15
Table 4	The values of $\Delta G^0$ for non-stoichiometric mixed $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ with k at several temperatures .....	17
Table 5	The combination of the solution pH controlling agent with the co-precipitate washing agent .....	22
Table 6	EDX analysis of the powders calcinated at $1300^\circ\text{C}$ for 6 hours ....	27

## 그림 목 차

Fig. 1	Schematic diagram of the oxide layers formed on the surface of the base metal in the water chemistry system .....	2
Fig. 2	A schematic diagram of the lattice structure of spinel compound .....	4
Fig. 3	Cation distribution in inverse spinel lattice .....	7
Fig. 4	Cation distribution in normal spinel lattice .....	12
Fig. 5	Cation distribution with temperature in some spinel compounds .....	13
Fig. 6	The change of Gibbs free energies of some spinel compounds .....	14
Fig. 7	The a, b, x and y for non-stoichiometric mixed $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ with temperature, when $k = 0.5$ .....	16
Fig. 8	The $\Delta G^\circ$ for non-stoichiometric mixed $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ with k at several temperatures .....	18
Fig. 9	Schematic diagram of an apparatus for co-precipitation synthesis of ferrites .....	20
Fig. 10	Procedure for synthesis of nickel ferrite by co-precipitation .....	21
Fig. 11	XRD of ferrite powder synthesized by co-precipitation method .....	23
Fig. 12	SEM of ferrite powder synthesized by co-precipitation method .....	25
Fig. 13	XPS of powders synthesized by co-precipitation method (binding energy of 895~840 and 705 eV) .....	26

# 제 1 장 서 론

원자력발전소의 1차 계통수 내에는, PWR의 경우,  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2$  등의 화학종들이 함유되어 있다.  $H_2O$ 는 원자로 내 핵연료의 핵분열 반응에 의해 생성되는 열 에너지를 증기발생기로 이동시킴으로써 노심을 식혀주는 원자로 냉각재 및 열 운반체의 역할을 한다. 증기발생기에서는 2차 계통수가 이 열 에너지에 의해 증기로 바뀌며 이 고온 고압의 증기는 터빈을 돌려줌으로써 전기 에너지를 생산하게 한다. 한편,  $H_2O$ 는 노심에서 방출되는 중성자를 얻어맞아 방사 화학적으로 분해하며  $H^+$ ,  $OH^-$  등의 이온이나 래디칼을 생성한다.  $BO_3^{3-}$ 는 붕소가 중성자를 포획하여 원자로 부하추종을 도와주는 역할을 하도록 주입되며 동시에 계통수의 pH를 낮게 한다.

원자력발전소 수 화학 계통(water chemistry system)은 계통 재질 표면이 고온 고압의 계통수와 접촉하는 계통 화학적 특성을 지닌다. 원전 가동수명 기간 중의 계통 성능이 유지되기 위해서는 계통 재질들의 건전성이 확보되어야 하며, 이를 위해서는 재질의 부식 손상이 최소화되어야 한다. 낮은 pH 영역에서는 계통 재질 표면에 형성된 보호성 산화물 피막이 상대적으로 잘 용해되기 때문에, 용해를 최소화할 수 있는 계통수 pH를 유지하기 위하여 LiOH를 주입하게 된다. 또한, 계통 재질의 부식을 최소화하도록 부식 전위를 낮게 하기 위하여  $H_2$  기체가 주입된다.

이러한 계통 수 화학 환경이 조성되더라도 계통 재질의 부식은 서서히 일어나서 원자로 냉각 계통(reactor coolant system) 재질의 표면상에 부식생성물 침적층을 이루게 된다. 1차 계통 재질들 중에서 계통수와의 접촉면적이 상대적으로 가장 큰 재질은 증기발생기 전열관의 inconel이며, 이러한 재질의 표면상에 형성되는 부식생성물 침적층은 Fig. 1과 같이 도시된다. 재질 표면의 바로 위층에는 금속 원소와 산소가 결합된 표면 산화물 피막(surface oxide layer)이 형성되며, 그 위층에는 hematite 형태의 격자 구조가 치밀한 단단한 보호성 피막(protective film)이 형성된다. 이 영역을 기저 금속(base metal)으로 분류할 수 있다. 기저 금속의 위층에는 크러드(굳어진 침적) 층(crud layer)의 영역이 형성되는데, 내부에는 영구적 크러드 층(permanent crud layer)과 크롬 성분이 상대적으로 많이 함유된 니켈 페라이트(chromium-rich nickel ferrite) 층으로 이루어져 있다. 이 층들은 계통수 환경에서 비교적 안정하다고 알려져 있다.

그러나, 굳어진 침적층 중에서 가장 외부에 위치하여 계통수와 직접 접촉하고 있는 층은 전이 크러드 층(transient crud layer)으로서 비-화학양론적 니켈 페라

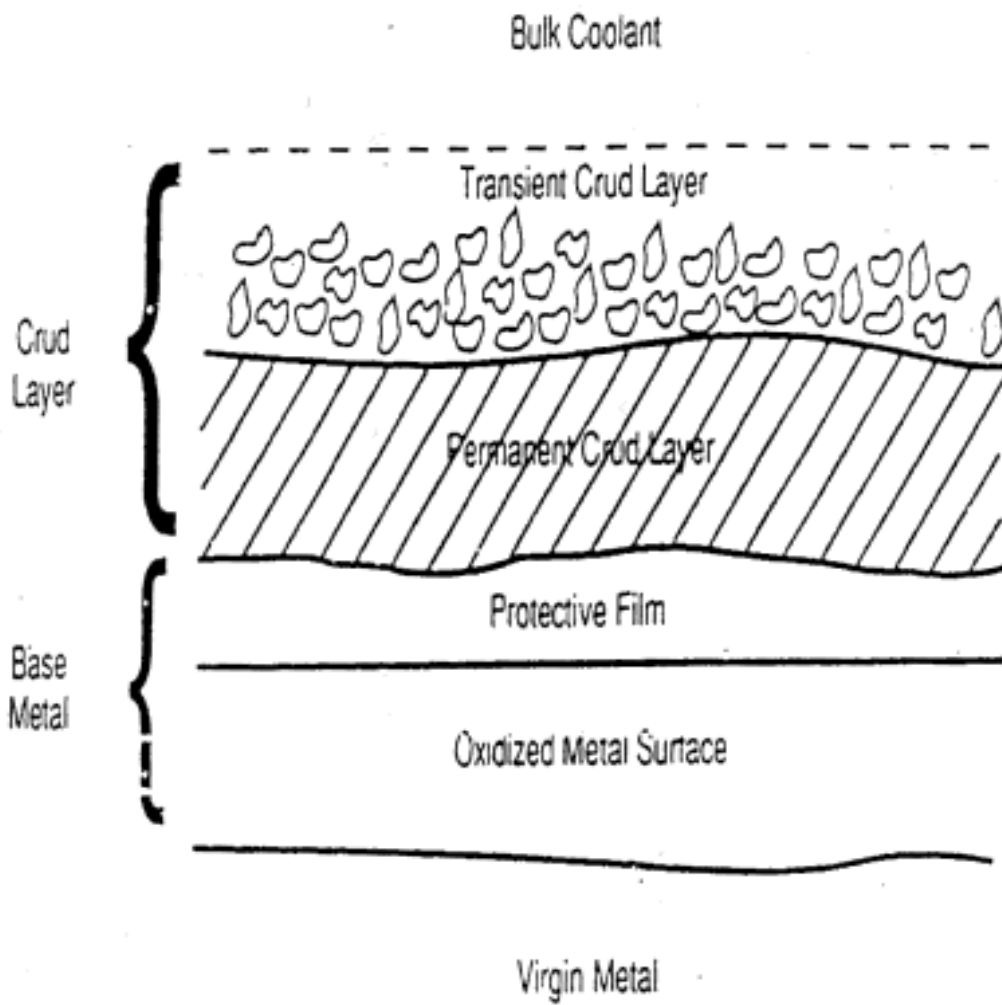


Fig. 1 Schematic diagram of the oxide layers formed on the surface of the base metal in the water chemistry system

이트(non-stoichiometric nickel ferrite)로 이루어져 있으며 수 화학 제어의 대상이 된다. 그 주성분은  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 와 같은 스피넬(spinel) 구조의 화합물들이다. 스피넬 화합물들은 냉각재 내 용해 및 이동, 노심 내 축적 및 방사화, 재용출 및 이동, 노외 축적 등 일련의 과정을 통해 배관계통 표면에 방사선장을 형성한다. 이러한 방사선장을 감소시키기 위해서는 스피넬 화합물의 고온수 내 수화학적 거동에 대한 해석이 중요한 역할을 차지한다.

스피넬 화합물의 고온수 중 안정도와 용해반응 등 수화학적 거동을 이해하기 위해서는 화학 열역학적 해석과 관련 데이터들이 필수적으로 요구된다. 1차계통 내 스피넬 화합물은,  $Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ ,  $Ni(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ ,  $Co(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ ,  $Zn(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$  등과 같이, 비-화학량론적 혼합 스피넬 구조를 지니며, 이러한 혼합 스피넬 화합물에 대한 화학 열역학적 해석방법이 아직 잘 확립되어 있지 않다. 예를 들면,  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 는  $Fe_3O_4$ 와  $NiFe_2O_4$  성분이 혼합된 비-화학량론적 역 스피넬로서, 그 생성자유에너지  $\Delta G_f^\circ$ 와 같은 열역학적 데이터가  $Fe_3O_4$ 와  $NiFe_2O_4$ 로부터 혼합 엔트로피(entropy)만을 고려하는 내삽법(interpolation)으로 계산될 수 있다.

그러나, 최근 1차계통 방사선장 형성 저감화를 위해 고려되고 있는 아연(Zn) 화합물 첨가효과에 대한 평가에서는  $NiFe_2O_4$ - $ZnFe_2O_4$  혼합 스피넬의 열역학적 거동에 대한 해석이 요구되는데, 이 스피넬이 정상인지 역인지 알려져 있지 않기 때문에 내삽법이 가능하지 않다. 따라서, 비-화학량론적 혼합 스피넬 화합물의 화학거동을 보다 정밀하게 해석하기 위한 새로운 열역학적 방법이 요구되고 있다[1].

본 연구에서는, 원자로 1차측 수화학 계통 내 방사선장 형성거동 해석에서 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적 화학거동 특성을 고찰하고, 부위선취 에너지(site preference energy) 개념을 도입하여 화학 열역학적 해석모델을 도출하여, 1차계통 방사선장 저감화 해석 및 평가기술의 기반을 구축하고자 하였다.

## 제 2 장 본 론

본 연구에서는, 스피넬 화합물의 화학 및 열역학 계산 모델을 설정하고, 열역학적 화학거동 특성을 계산하였으며, 스피넬 화합물 시편을 합성하여 확인하였다.

### 1제 절 · 스피넬 화합물의 화학 및 열역학 계산 모델

원전 1차 계통 재질의 부식으로 생성되는 방사성 스피넬(spinel) 산화물 구조를 중심으로 한 대상 화학종의 모델 및 열역학적 안정성을 산출하는 계산 모델을 설정하였다.

#### 1. 스피넬 화합물의 일반적 특성

스피넬 화합물의 일반적인 결정 격자 구조는 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다. 스피넬 화합물의 격자 내 금속 양이온 분포, 일반 화학식 및 예들을 포함한 일반

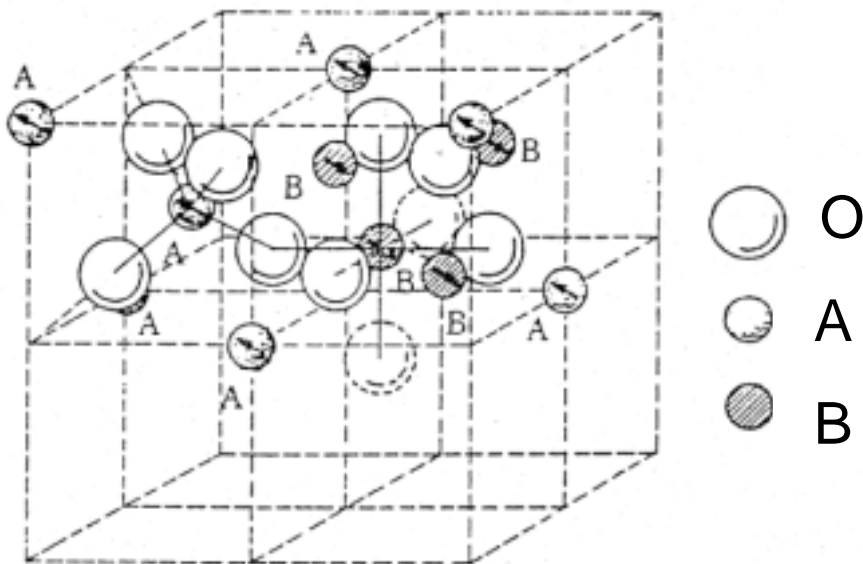


Fig. 2 A schematic diagram of the lattice structure of spinel compound

Table 1 General chemistry characteristics of spinel compounds

Structure	Metal cation distribution	Octahedral preference	General formula	Example	
Normal spinel	1/8 in tetrahedral and 1/2 in octahedral	A << B	$A^{II}M^{III}_2O_4$	$M^{II}M^{III}_2O_4$	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
				(most)	Co <sup>II</sup> Co <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
				$M^{IV}M^{III}_2O_4$	TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
					SnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
					$M^I_2M^{IV}O_4$
Fe <sup>III</sup> [Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> ] <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					
Inverse spinel	1/2 B in tetrahedral and 1/2 B with A in octahedral	A >> B	$B^{II}[A^{II}B^{III}]O_4$	$M^{IV}M^{II}_2O_4$	Zn[ZnTi]O <sub>4</sub>
				$M^{II}M^{III}_2O_4$	Fe <sup>II</sup> [Co <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> ] <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
					Fe <sup>II</sup> [Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> ] <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
					Fe[NiFe]O <sub>4</sub>
Disordered spinel	randomly distributed	A ~ B	$B^{II}A^{II}_nB[A^{II}_{1-n}B^{III}]O_4$		

적 특성은 Table 1과 같다. Table 1에서  $A^{II}[B^{III}_2]O_4$ 의 경우, [ ]는 팔면체 부위를, 나머지는 사면체 부위를 가르키며, II 및 III 등은 각 금속 이온의 산화상태를 가르킨다.

스피넬 화합물은 크게 정상 스피넬(normal spinel)과 역 스피넬(inverse spinel) 및 무질서한 스피넬(disordered spinel)로 나뉜다.

정상 스피넬 구조는 사면체 부위(tetrahedral site)에 금속 양이온(metal cation)의 1/8이, 그리고 1/2이 팔면체 부위(octahedral site)에 배치한 것을 말한다. 이는 금속 이온 B의 팔면체 부위에 대한 선취력(octahedral preference)이 금속 이온 A보다 훨씬 크기 때문이다. 일반적인 화학식을  $A^{II}[B^{III}_2]O_4$ 로 나타내며, 대부분의 스피넬 화합물은  $M^{II}M^{III}_2O_4$  형을 지닌다.

역 스피넬 구조는 사면체 부위에 금속 이온 B의 1/2이, 그리고 B의 나머지 1/2과 금속이온 A가 팔면체 부위에 배한 것을 말한다. 이는 금속 이온 B의 팔면체 부위에 대한 선취력(octahedral preference)이 금속 이온 A보다 훨씬 작기 때문이다. 일반적인 화학식을  $B^{II}[A^{II}B^{III}]O_4$ 로 나타낸다.

무질서한 스피넬은, 정상 및 역 스피넬들의 화학적 구조가 규칙적으로서 화학양론적(stoichiometric)인 데에 비해, 금속 양이온의 배열이 무질서하게 분포되어 있고 비-화학양론적(non-stoichiometric)이다. 일반식을  $B^{II}A^{II}_nB[A^{II}_{1-n}B^{III}]O_4$ 로 나

타낸다.

PWR 1차 계통 부식생성물과 관련되는 주요 대상 화합물은  $\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 로서, 이는 니켈 또는 코발트를 함유한 부식생성물이 노심에서 중성자를 맞아  $^{58}\text{Co}$  또는  $^{60}\text{Co}$ 로 변환되어 국부 방사선 장(localized radiation field) 형성에 크게 기여하기 때문이다.

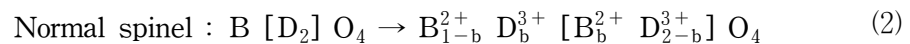
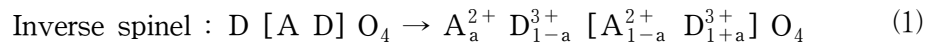
한편, 1990년대부터 원자력발전소 1차계통 방사선 피폭 저감을 위한 연구결과들 중에는 아연 화합물을 1차 계통수에 주입하였더니 계통 방사선량이 크게 감소하였다는 사례가 있다. 아연 양이온이 치환된 고체 용액(cation-substituted solid solution)의 물리적 화학적 성질이 달라진다는 점을 근거로 이들의 효과를 해석해 볼 수가 있다.

따라서, 이들을 중심으로 한 스피넬 특성을 살펴보기 위하여, 단일 역- 및 정상-스피넬(single spinel) 모델과 이들의 혼합 스피넬(mixed spinel) 모델을 설정하였다.

## 2. 단일 역- 및 정상-스피넬 모델

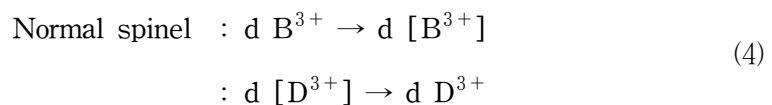
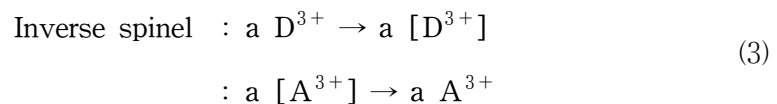
화학양론적인 역 스피넬을  $\text{D}[\text{AD}]\text{O}_4$ 로, 정상 스피넬을  $\text{B}[\text{D}_2]\text{O}_4$ 로 나타내면, 양이온의 분포를 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 도시할 수 있다.

임의의 온도에서 평형에 도달하면 금속 이온의 특성에 따라 각각 식 (1) 및 식 (2)로 조성이 바뀐다 :



여기에서, A와 B 및 D은 사면체 부위 내 이온이고, [A]와 [B] 및 [D]는 팔면체 부위 내 이온이다.

역 스피넬에서는 3가의 금속 이온  $\text{D}^{3+}$ 은 사면체 부위에서 팔면체 부위로, 2가의 금속 이온  $\text{A}^{2+}$ 은 팔면체 부위에서 사면체 부위로 이동한다고 볼 수 있으며, 식 (3)으로 표현된다. 반면에, 정상 스피넬에서는 3가의 금속 이온  $\text{D}^{3+}$ 은 팔면체 부위에서 사면체 부위로, 2가의 금속 이온  $\text{B}^{2+}$ 은 사면체 부위에서 팔면체 부위로 이동한다고 볼 수 있으며, 식 (4)으로 나타난다 :



금속의 배열만이 엔트로피에 주로 기여한다고 가정하면, 금속 이온의 이동에



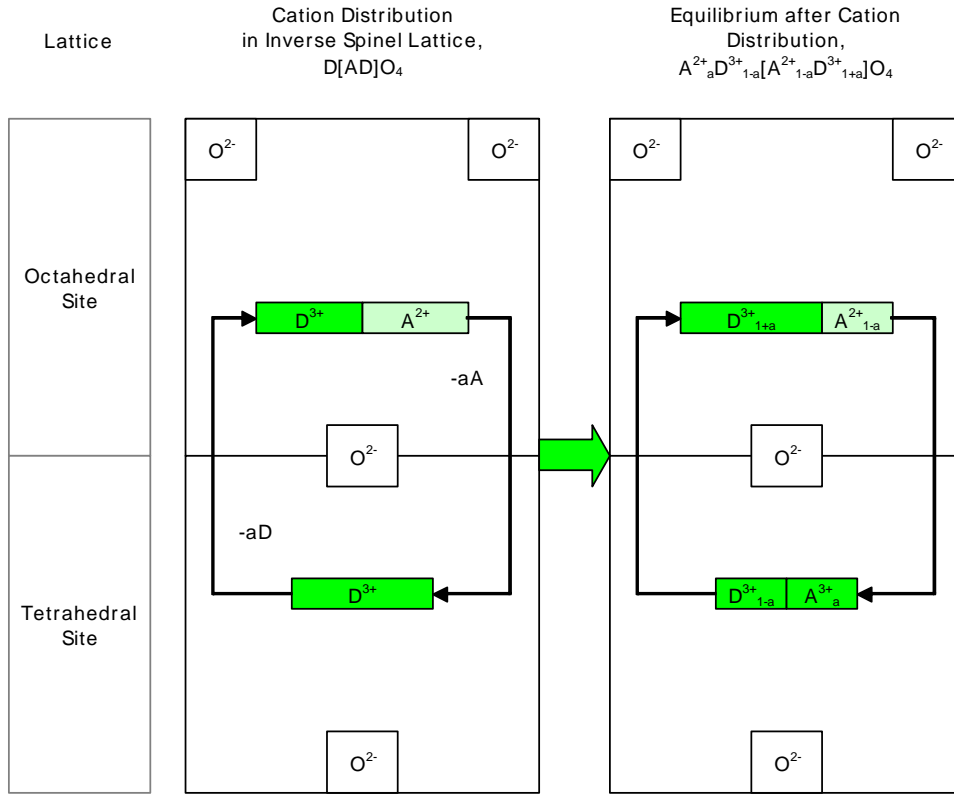


Fig. 3 Cation distribution in inverse spinel lattice

대한 엔탈피와 엔트로피의 변화는 식 (5) 및 식 (6)으로 주어진다 :

$$\text{Inverse spinel : } \Delta H^0 = a(p_D - p_A) \quad (5)$$

$$\text{Normal spinel : } \Delta H^0 = a(p_D - p_B)$$

$$\text{Inverse spinel : } \Delta S^0 = -R[a \ln a + 2(1-a) \ln(1-a) + 2(1+a) \ln(1+a)]$$

$$\text{Normal spinel : } \Delta S^0 = -R[2b \ln b + (1-b) \ln(1-b) + (2-b) \ln(2-b) - 2 \ln 2] \quad (6)$$

자유 에너지 변화  $\Delta G^0$ 는 다음과 같다 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T \quad (7)$$

계산의 편의 상  $q_{AD}$ 를 식 (8)과 같이 매개변수로 설정하였다 :

$$q_{AD} \equiv \exp\{-(p_D - p_A)/RT\} \quad (8)$$

$$q_{BD} \equiv \exp\{-(p_D - p_B)/RT\}$$

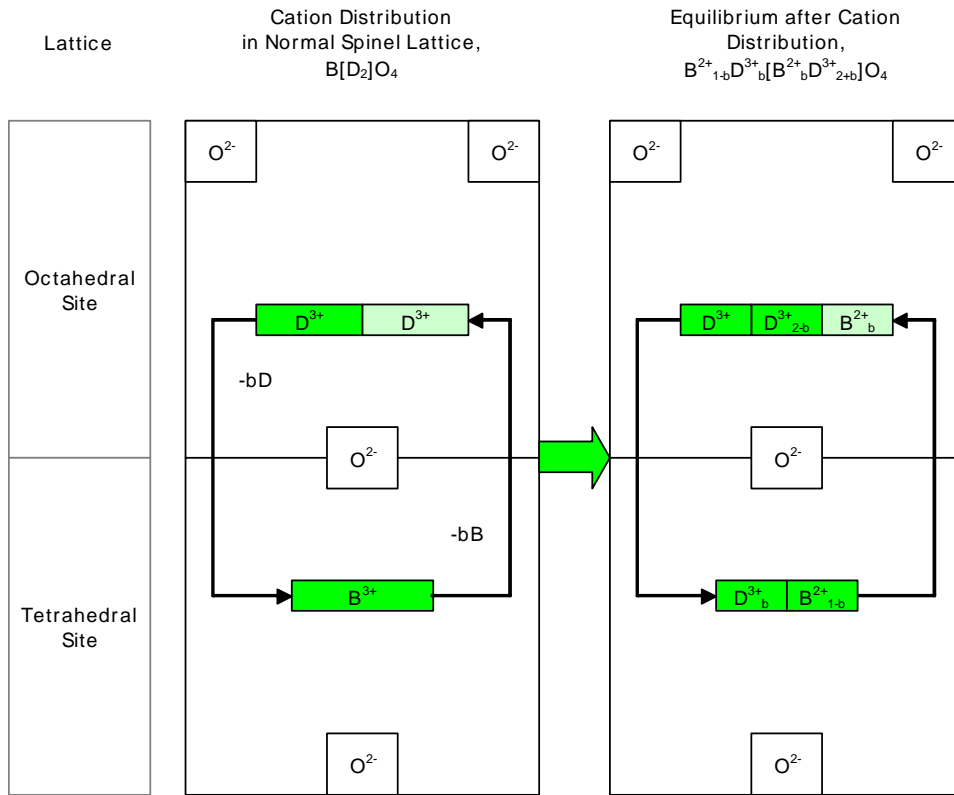


Fig. 4 Cation distribution in normal spinel lattice

### 3. 역-역 및 역-정상 혼합 스피넬 모델

역 스피넬 구조를 지닌 두 화합물이 혼합하여 비-화학양론적 혼합 스피넬 (non-stoichiometric mixed spinel)을 형성한다면, 역-역(inverse-inverse) 혼합 스피넬의 화학적 모델을 식 (9)와 같이 설정해 볼 수 있다 :

$$\begin{aligned}
 & k [A_a^{2+} D_{1-a}^{3+} (A_{1-a}^{2+} D_{1+a}^{3+}) O_4] \\
 & + (1-k) [B_b^{2+} D_{1-b}^{3+} (B_{1-b}^{2+} D_{1+b}^{3+}) O_4] \\
 & = A_x^{2+} B_y^{2+} D_{1-x-y}^{3+} (A_{k-x}^{2+} B_{1-k-y}^{2+} D_{1+x+y}^{3+}) O_4
 \end{aligned} \tag{9}$$

역 스피넬과 정상 스피넬 화합물이 혼합하여 비-화학양론적 혼합 스피넬을 형성한다면, 역-정상(inverse-normal) 혼합 스피넬의 화학적 모델을 식 (10)과 같이 설정해 볼 수 있다 :

#### 4. FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 혼합 스피넬 모델

각각 역 스피넬 구조를 지닌 FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 두 화합물이 혼합한 역-역 혼합 스피넬의 화학적 모델을 식 (11)과 같이 설정된다 :

$$\begin{aligned} & k [\text{Fe}_a^{2+} \text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Fe}_{1-a}^{2+} \text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4] \\ & + (1-k) [\text{Co}_b^{2+} \text{Fe}_{1-b}^{3+} (\text{Co}_{1-b}^{2+} \text{Fe}_{1+b}^{3+}) \text{O}_4] \\ & = \text{Fe}_x^{2+} \text{Co}_y^{2+} \text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Fe}_{k-x}^{2+} \text{Co}_{1-k-y}^{2+} \text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4 \end{aligned} \quad (10)$$

### 제 2 절 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 계산

앞 절에서 설정한 스피넬 화학종들의 계산 모델을 구축하고, 열역학적 화학거동 특성을 계산하였다.

#### 1. 스피넬의 비-화학양론 계산 모델

앞에서 설정된 a, b, x 및 y는 스피넬 구조를 이루는 각 금속 이온 성분의 조성을 나타내는 비-화학양론(non-stoichiometry)을 의미한다. 단일 스피넬 중 역 스피넬과 정상 스피넬 조성에 관련된 a 및 b를 계산하기 위한 식들은 다음과 같이 유도되며, 이들은 2차 방정식(quadratic equation)의 해로 구하여진다 :

$$\text{Inverse spinel : } (1 - q_{AD}) a^2 + (1 + 2q_{AD})a - q_{AD} = 0 \quad (11)$$

$$\text{Normal spinel : } (1 - q_{BD}) b^2 + 3 q_{BD} b - 2 q_{BD} = 0 \quad (12)$$

단일 스피넬 화합물의 자유 에너지 변화  $\Delta G^\circ$ 는 다음과 같이 구해진다. 역 스피넬의 경우에는 식 (14)와 같이 표현된다 :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= a p_D - a p_A \\ &+ R T [a \ln a + 2(1-a) \ln(1-a) + (1+a) \ln(1+a)] \end{aligned} \quad (13)$$

정상 스피넬의 경우에는 식 (15)와 같이 표현된다 :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= b p_D - b p_B \\ &+ R T [b \ln b + 2(1-b) \ln(1-b) + (1+b) \ln(1+b)] \end{aligned} \quad (14)$$

이들이 혼합된 혼합 스피넬 조성에 관련된 x 및 y들을 계산하기 위한 식들은 다음과 같이 유도되며, 이들은 Newton-Raphson iteration으로 구할 수 있다 :

$$x(1+x+y) / [(k-x)(1-x-y)] - q_{AD} = 0 \quad (15)$$

$$x(1+x+y) / [(1-k-x)(1-x-y)] - q_{BD} = 0$$

혼합 스피넬 화합물의 자유 에너지 변화  $\Delta G^\circ$ 는 다음과 같이 구해진다. 역-역 혼합 스피넬의 경우에는 식 (17)과 같이 표현된다 :

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ = & -(x-ka) p_A + (b-kb-y) p_B \\ & + (ka+v-kb-x-y) p_D + Z_1 + Z_2 + Z_3 \end{aligned} \quad (16)$$

여기에서,  $Z_1$ ,  $Z_2$  및  $Z_3$ 은 다음과 같다 :

$$\begin{aligned} Z_1 = R T [ & x \ln x + y \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y) \\ & + (k-x) \ln((k-x)/2) \\ & + (1-k-y) \ln((1-k-y)/2) \\ & + (1+x+y) \ln((1+x+y)/2) ] \end{aligned} \quad (17)$$

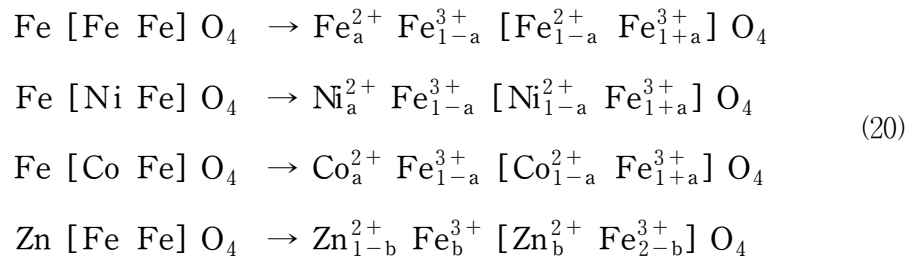
$$\begin{aligned} Z_2 = R T k [ & a \ln a + (1-a) \ln(1-a) \\ & + (1-a) \ln((1-a)/2) \\ & + (1+a) \ln((1+a)/2) ] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} Z_3 = -R T (1-k) [ & b \ln b + (1-b) \ln(1-b) \\ & + (1-b) \ln((1-b)/2) \\ & + (1+b) \ln((1+b)/2) ] \end{aligned} \quad (19)$$

## 2. 단일 스피넬의 비-화학양론 계산

철, 니켈, 코발트 및 아연을 함유한 페라이트들의 양이온 분포 특성과 자유 에너지 변화를 구하였다.

$\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  및  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 의 금속 이온 분포는 식 (1) 및 식 (2)에 따라 식 (21)과 같이 설정될 수 있다 :



매개변수  $q_{AD}$  및  $q_{BD}$ 를 각 온도에 따라 식 (8)에 의해 구한 다음, 조성  $a$ 와  $b$

를 식 (12)와 식 (13)에 의해 2차 방정식의 해로, 자유 에너지 변화  $\Delta G^\circ$ 는 식 (14) 및 식 (15)로 구하면 Table 2와 같이, 이들을 도시하면 Fig. 5 및 Fig. 6과 같이 나타난다. 이때에, 부위선취 에너지( $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_D$ ) 값은 Kleppa 등의 데이터[2]

Table 2 The values of a, b and  $\Delta G^\circ$  for non-stoichiometric ferrites

Compound	Parameter	25 C	50 C	100 C	200 C	250 C	300 C
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a	7.46E-02	8.64E-02	1.08E-01	1.44E-01	1.59E-01	1.71E-01
	$\Delta G^\circ$	-2.06E-01	-2.63E-01	-3.92E-01	-6.94E-01	-8.61E-01	-1.04E+00
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a	6.60E-05	1.39E-04	4.57E-04	2.31E-03	4.10E-03	6.56E-03
	$\Delta G^\circ$	-1.64E-04	-3.74E-04	-1.42E-03	-9.10E-03	-1.79E-02	-3.16E-02
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a	2.92E-13	2.72E-12	9.65E-11	1.26E-08	7.18E-08	3.02E-07
	$\Delta G^\circ$	-7.23E-13	-7.31E-12	-2.99E-10	-4.97E-08	-3.12E-07	-1.44E-06
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	b	8.88E-02	1.08E-01	1.46E-01	2.16E-01	2.47E-01	2.75E-01
	$\Delta G^\circ$	-4.56E-01	-6.04E-01	-9.58E-01	-1.86E+00	-2.38E+00	-2.94E+00

Compound	Parameter	400 C	500 C	650 C	800 C	1000 C
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a	1.92E-01	2.08E-01	2.27E-01	2.41E-01	2.54E-01
	$\Delta G^\circ$	-1.40E+00	-1.79E+00	-2.38E+00	-2.99E+00	-3.82E+00
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a	1.35E-02	2.28E-02	3.96E-02	5.79E-02	8.18E-02
	$\Delta G^\circ$	-7.72E-02	-1.52E-01	-3.22E-01	-5.62E-01	-9.75E-01
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a	2.81E-06	1.47E-05	8.94E-05	3.29E-04	1.16E-03
	$\Delta G^\circ$	-1.57E-05	-9.42E-05	-6.86E-04	-2.94E-03	-1.23E-02
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	b	3.23E-01	3.61E-01	4.07E-01	4.41E-01	4.75E-01
	$\Delta G^\circ$	-4.15E+00	-5.44E+00	-7.50E+00	-9.64E+00	-1.26E+01

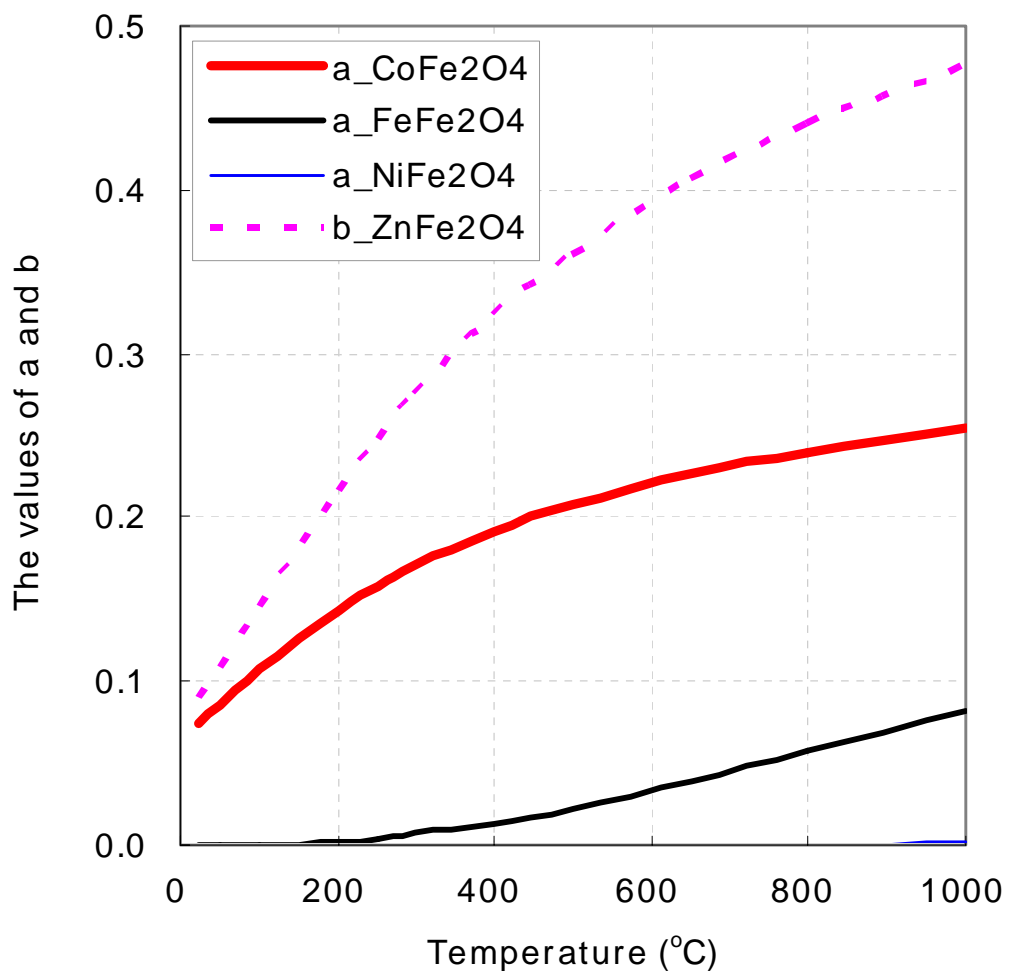


Fig. 5 Cation distribution with temperature in some spinel compounds

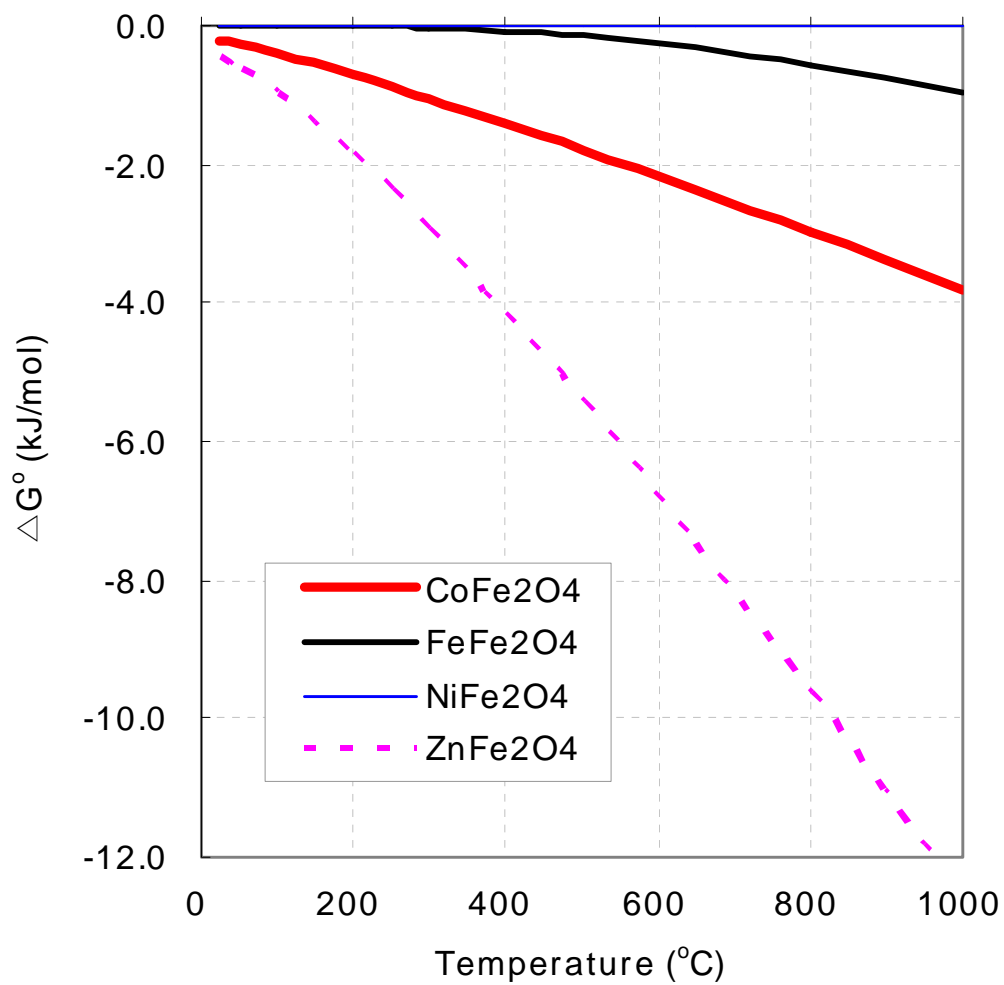


Fig. 6 The change of Gibbs free energies of some spinel compounds

를 사용하여 구하였다.

이로부터,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 는  $25^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Co}_{0.075}\text{Fe}_{0.925}[\text{Co}_{0.925}\text{Fe}_{1.075}]\text{O}_4$ 의 조성을 갖으며,  $250^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}[\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}]\text{O}_4$ 로서 약 15%의  $\text{Co}^{2+}$  이온이 사면체 부위를 점유하는 것으로 나타난다. 이에 비해,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  및  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 는 상대적으로 거의 완전한 역 스피넬 구조를 지니는 것을 알 수 있다.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 의 경우는  $250^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}[\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}]\text{O}_4$ 의 약 25%의  $\text{Zn}^{2+}$  이온이 팔면체 부위를 점유하는 것으로 나타난다.

### 3. 역-역 스피넬 혼합의 비-화학양론 계산

단일 스피넬  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  및  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 가 혼합될 경우, 금속 이온 분포는 식 (1) 및 식 (9)에 의해 식 (22)와 같이 설정될 수 있으며, 역-역 혼합 스피넬의 비-화학양론과 자유 에너지 변화는 식 (15)와 식 (16) 및 식 (17)에 의해 구하였다.

$$\begin{aligned} & k [\text{Fe}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Fe}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4] \\ & + (1-k) [\text{Co}_b^{2+}\text{Fe}_{1-b}^{3+} (\text{Co}_{1-b}^{2+}\text{Fe}_{1+b}^{3+}) \text{O}_4] \quad (21) \\ & = \text{Fe}_x^{2+}\text{Co}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Co}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4 \end{aligned}$$

계산 결과에 의하면, 초기  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$ 의 몰 비가 동일한  $k = 0.5$ 일 때에는, 온도에 따라 Table 3 및 Fig. 7과 같이 나타났다. 한 예로,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  및  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 가 혼합될 경우에 열역학적으로 추정되는 최종생성물은,  $25^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Fe}_{0.4989}^{2+}\text{Co}_{0.00001}^{2+}\text{Fe}_{0.501}^{3+} [\text{Fe}_{0.001}^{2+}\text{Co}_{0.4999}^{2+}\text{Fe}_{1.4989}^{3+}] \text{O}_4$ 의,  $100^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Fe}_{0.4956}^{2+}\text{Co}_{0.000078}^{2+}\text{Fe}_{0.504}^{3+} [\text{Fe}_{0.0044}^{2+}\text{Co}_{0.4999}^{2+}\text{Fe}_{1.49569}^{3+}] \text{O}_4$ 의,  $250^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Fe}_{0.4789}^{2+}\text{Co}_{0.00075}^{2+}\text{Fe}_{0.5203}^{3+} [\text{Fe}_{0.021}^{2+}\text{Co}_{0.49925}^{2+}\text{Fe}_{1.47967}^{3+}] \text{O}_4$ 의,  $300^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Fe}_{0.4709}^{2+}\text{Co}_{0.00124}^{2+}\text{Fe}_{0.5277}^{3+} [\text{Fe}_{0.029}^{2+}\text{Co}_{0.49876}^{2+}\text{Fe}_{1.47222}^{3+}] \text{O}_4$ 의,  $350^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Fe}_{0.4624}^{2+}\text{Co}_{0.00190}^{2+}\text{Fe}_{0.5357}^{3+} [\text{Fe}_{0.037}^{2+}\text{Co}_{0.49809}^{2+}\text{Fe}_{1.46430}^{3+}] \text{O}_4$ 의 조성을 지니게 된다. 한편



Table 3 The values of a, b, x, y and  $\Delta G^\circ$  for non-stoichiometric mixed  $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  with temperature, when  $k = 0.5$

Temp(C)	25 C	50 C	100 C	150 C	200 C	250 C	300 C	350 C	400 C
a	9.63E-01	9.52E-01	9.26E-01	8.99E-01	8.70E-01	8.42E-01	8.16E-01	7.90E-01	7.67E-01
b	6.60E-05	1.39E-04	4.57E-04	1.13E-03	2.31E-03	4.10E-03	6.56E-03	9.71E-03	1.35E-02
x	4.99E-01	4.98E-01	4.96E-01	4.92E-01	4.86E-01	4.79E-01	4.71E-01	4.62E-01	4.53E-01
y	1.12E-05	2.36E-05	7.84E-05	1.98E-04	4.12E-04	7.52E-04	1.24E-03	1.90E-03	2.74E-03
$\Delta G^\circ$	-2.29E+00	-2.37E+00	-2.49E+00	-2.61E+00	-2.73E+00	-2.88E+00	-3.05E+00	-3.24E+00	-3.46E+00

Temp(C)	450 C	500 C	550 C	600 C	650 C	700 C	750 C	800 C	850 C
a	7.45E-01	7.24E-01	7.05E-01	6.88E-01	6.72E-01	6.57E-01	6.43E-01	6.30E-01	6.18E-01
b	1.79E-02	2.28E-02	2.81E-02	3.38E-02	3.96E-02	4.56E-02	5.17E-02	5.79E-02	6.40E-02
x	4.44E-01	4.36E-01	4.27E-01	4.18E-01	4.10E-01	4.03E-01	3.95E-01	3.88E-01	3.82E-01
y	3.77E-03	4.98E-03	6.37E-03	7.92E-03	9.62E-03	1.15E-02	1.34E-02	1.55E-02	1.76E-02
$\Delta G^\circ$	-3.69E+00	-3.94E+00	-4.19E+00	-4.46E+00	-4.73E+00	-5.01E+00	-5.28E+00	-5.57E+00	-5.85E+00

Temp(C)	900 C	950 C	1000 C
a	6.07E-01	5.97E-01	5.87E-01
b	7.00E-02	7.60E-02	8.18E-02
x	3.75E-01	3.69E-01	3.64E-01
y	1.98E-02	2.20E-02	2.43E-02
$\Delta G^\circ$	-6.14E+00	-6.43E+00	-6.72E+00

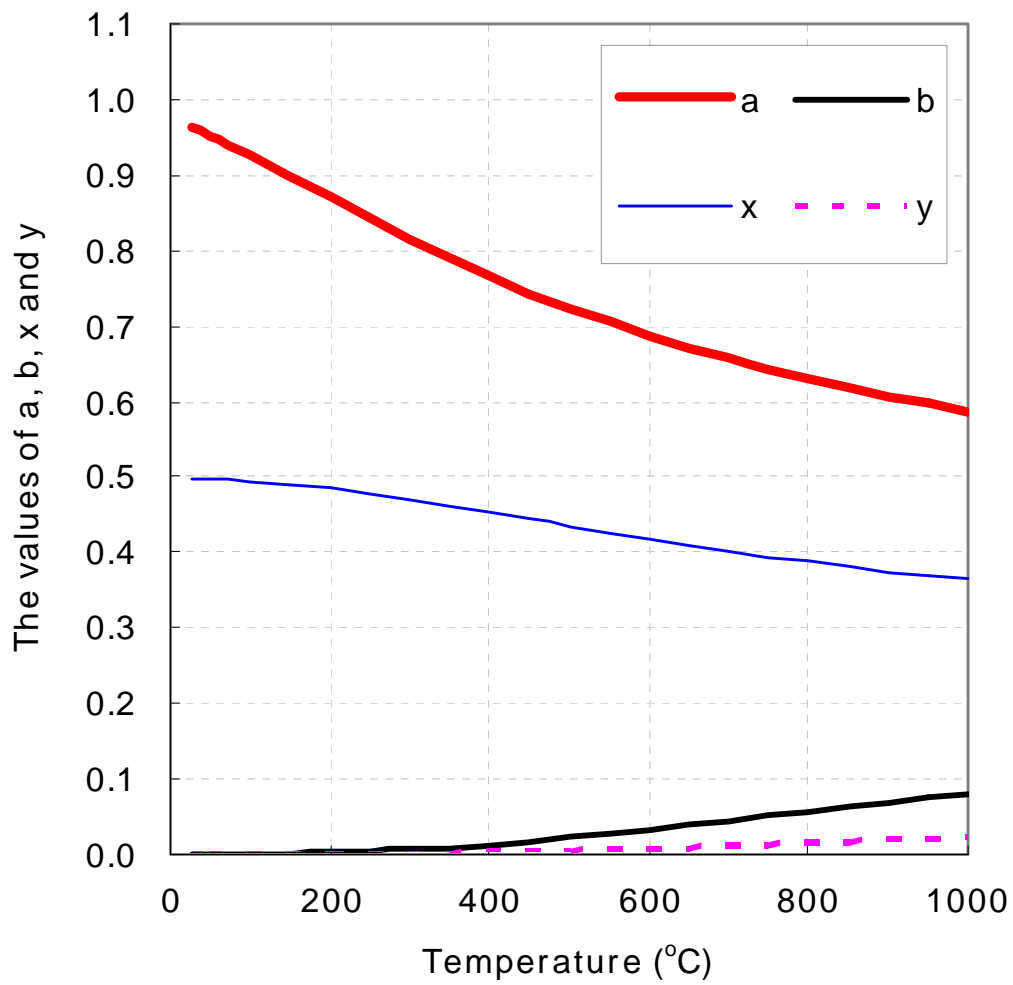


Fig. 7 The a, b, x and y for non-stoichiometric mixed  $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  with temperature, when  $k = 0.5$

Table 4 The values of  $\Delta G^\circ$  for non-stoichiometric mixed  $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  with k at several temperatures

Temp (C)	k = 0.013	k = 0.1	k = 0.2	k = 0.3	k = 0.4	k = 0.5	k = 0.6
25	-2.03E-01	-1.02E+00	-1.62E+00	-2.01E+00	-2.23E+00	-2.29E+00	-2.19E+00
50	-2.17E-01	-1.08E+00	-1.71E+00	-2.11E+00	-2.32E+00	-2.37E+00	-2.24E+00
100	-2.43E-01	-1.19E+00	-1.87E+00	-2.28E+00	-2.48E+00	-2.49E+00	-2.33E+00
200	-2.93E-01	-1.40E+00	-2.15E+00	-2.58E+00	-2.76E+00	-2.73E+00	-2.51E+00
250	-3.17E-01	-1.50E+00	-2.29E+00	-2.73E+00	-2.92E+00	-2.88E+00	-2.65E+00
300	-3.42E-01	-1.61E+00	-2.43E+00	-2.90E+00	-3.09E+00	-3.05E+00	-2.82E+00
500	-4.44E-01	-2.05E+00	-3.08E+00	-3.67E+00	-3.93E+00	-3.94E+00	-3.72E+00
750	-5.79E-01	-2.66E+00	-4.02E+00	-4.82E+00	-5.21E+00	-5.28E+00	-5.06E+00
1000	-7.20E-01	-3.32E+00	-5.03E+00	-6.06E+00	-6.59E+00	-6.72E+00	-6.46E+00

Temp (C)	k = 0.7	k = 0.8	k = 0.9	k = 0.9999
25	-1.91E+00	-1.45E+00	-7.80E-01	-1.67E-03
50	-1.94E+00	-1.44E+00	-7.70E-01	-1.48E-03
100	-1.97E+00	-1.45E+00	-7.93E-01	-2.06E-04
200	-2.12E+00	-1.60E+00	-9.64E-01	8.14E-03
250	-2.26E+00	-1.74E+00	-1.08E+00	1.61E-02
300	-2.43E+00	-1.90E+00	-1.20E+00	2.68E-02
500	-3.31E+00	-2.67E+00	-1.72E+00	9.33E-02
750	-4.54E+00	-3.68E+00	-2.34E+00	2.06E-01
1000	-5.80E+00	-4.69E+00	-2.95E+00	3.22E-01

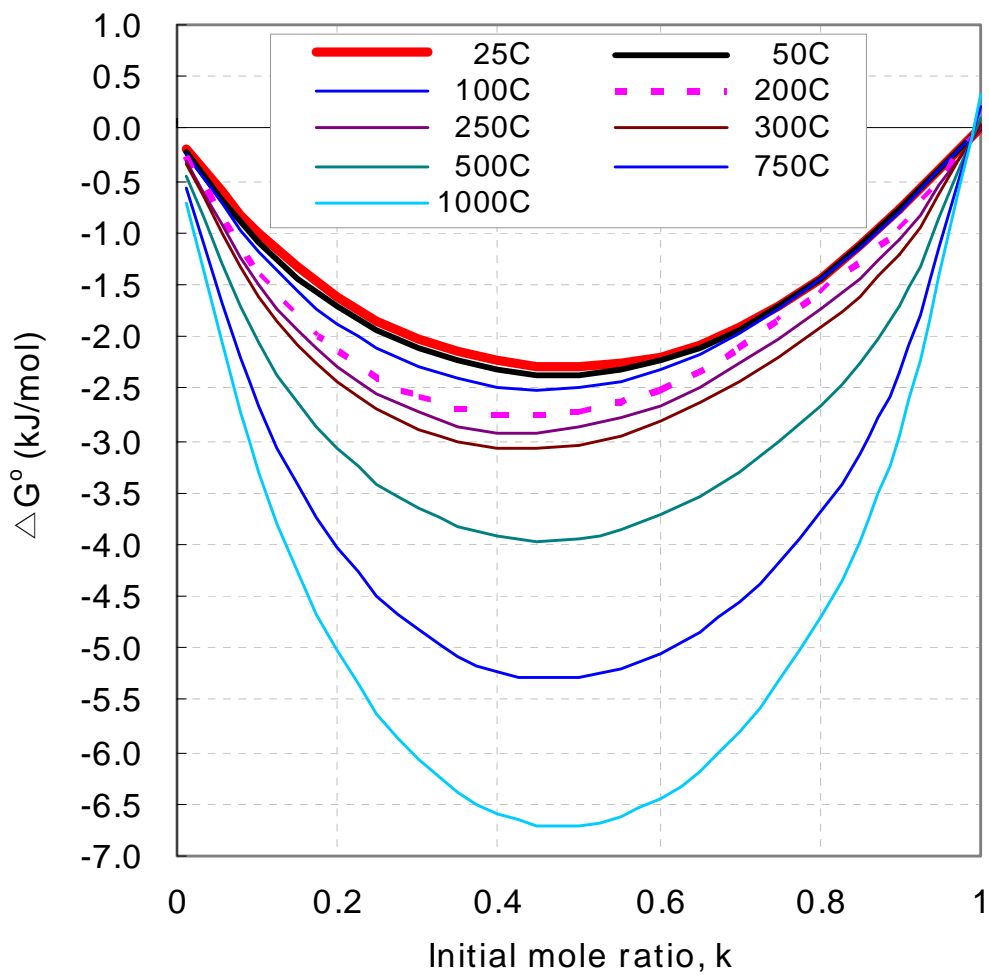


Fig. 8 The  $\Delta G^\circ$  for non-stoichiometric mixed  $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$  with k at several temperatures

온도가 높을수록 사면체 부위의  $\text{Co}^{2+}$ 가 더 많이 분포되고 있다.

각 온도에서  $k$ 에 따라 변하는  $\Delta G^0$  값은 Table 4 및 이를 도시한 Fig. 8과 같이 나타났다. 초기  $\text{Co}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{2+}$ 의 몰 비가 동일한  $k = 0.5$ 일 때에 자유 에너지 변화가 가장 낮고  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  및  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 의 혼합이 잘 일어나지만, 한 스피넬의 초기 몰 비가 다른 스피넬의 초기 몰 비보다 상대적으로 아주 클 경우, 즉  $k \sim 0$  또는  $k \sim 1$  일 때에는, 자유 에너지 변화가 상대적으로 높아서 혼합이 잘 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 한편, 이 역-역 스피넬 혼합은 온도가 높을수록 잘 일어나는 것으로 나타났다.

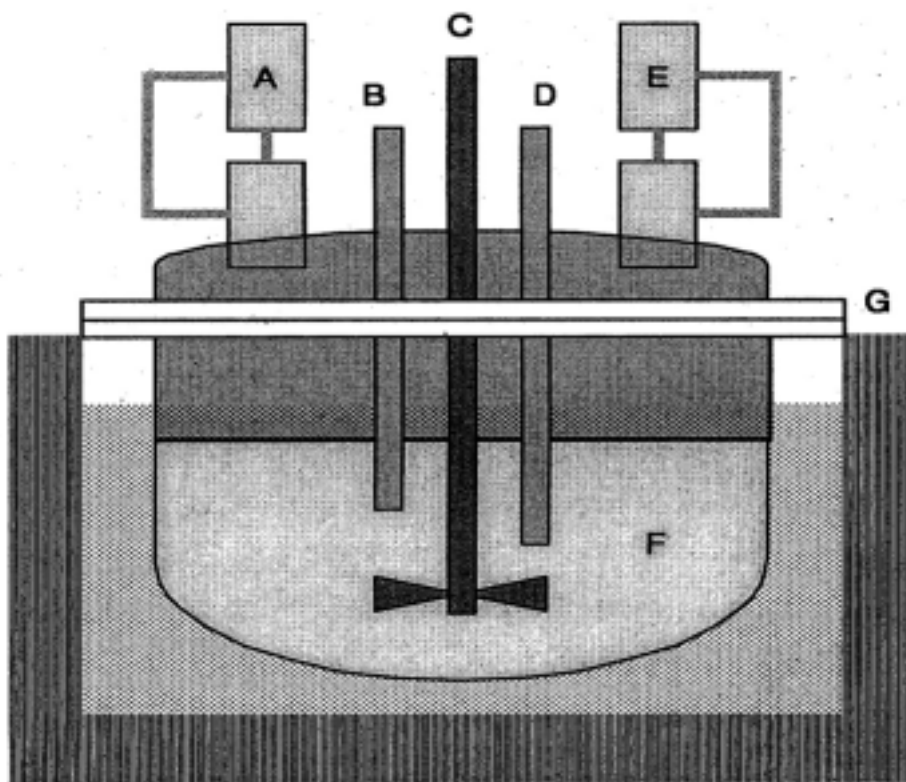
### 제 3 절 스피넬 화합물의 합성 및 확인

PWR 1차측 수화학 계통 내의 전형적인 부식생성 산화물은 니켈 페라이트로서, 노심 내 방사화에 의해  $\text{Ni}_x^{58}\text{Co}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ 이로 되어 국부 방사선장 형성의 주된 요인이 된다. 일반적으로 이 니켈 페라이트는  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 의 형태를 지닌다[3]. 니켈 페라이트는 대표적인 혼합 금속 산화물로서 일반적으로 공침법 (co-precipitation method)에 의해 제조될 수 있다[4]. 니켈 페라이트를 공침법으로 제조할 경우에는, 수용액의 pH를 조절하기 위하여 ammonia나 potassium carbonate를 사용하며, 공침물을 세척하기 위해서는 이들의 수용액이나 2차 증류수를 사용한다[5]. 그러나, 이 화합물들이 물리적 화학적 특성이 상이하기 때문에, 최종생성물인 니켈 페라이트의 화학 조건이나 입자 구조에 미치는 영향이 다를 것이다. 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성을 고찰하기 위해서는, Ni/Fe 몰 비를 정확하게 제조하는 것이 요구된다.

본 실험에서는, 혼합 스피넬 제조실험 장치 내에서 공침법으로  $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 를 제조한 후, 고온 소결로 및 오븐을 사용하여 시편을 만들고, EDX, XPS, XRD 및 SEM으로 물성과 조성을 확인하였다.

#### 1. 2-성분 계 니켈 페라이트 합성

정확한 Ni/Fe 몰 비를 지닌 니켈 페라이트를 제조하기 위하여, 수용액 pH 조절제로 ammonia(25%)나 potassium carbonate를, 공침물 세척제로 ammonia 수용액이나 potassium carbonate 수용액 또는 2차 증류수를 사용하였다. 이들은 모두 Aldrich사의 시약 급이었다. 합성장치는 Fig. 9와 같으며, 25°C를 유지하기 위한 항온 수조 안에 반응 용기를 설치하고 공기 차단용 질소기체 공급 라인과 균일 혼합을 위한 교반기 및 첨가제 주입 라인과 pH 측정 부위 등으로 구성되었다.



**A : Fe, Ni contained solution**  
**B : N<sub>2</sub> gas line**  
**D : pH meter**  
**F : Reactor**

**C : Stirrer**  
**E : NH<sub>4</sub>OH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**  
**G : Water bath**

Fig. 9 Schematic diagram of an apparatus for co-precipitation synthesis of ferrites

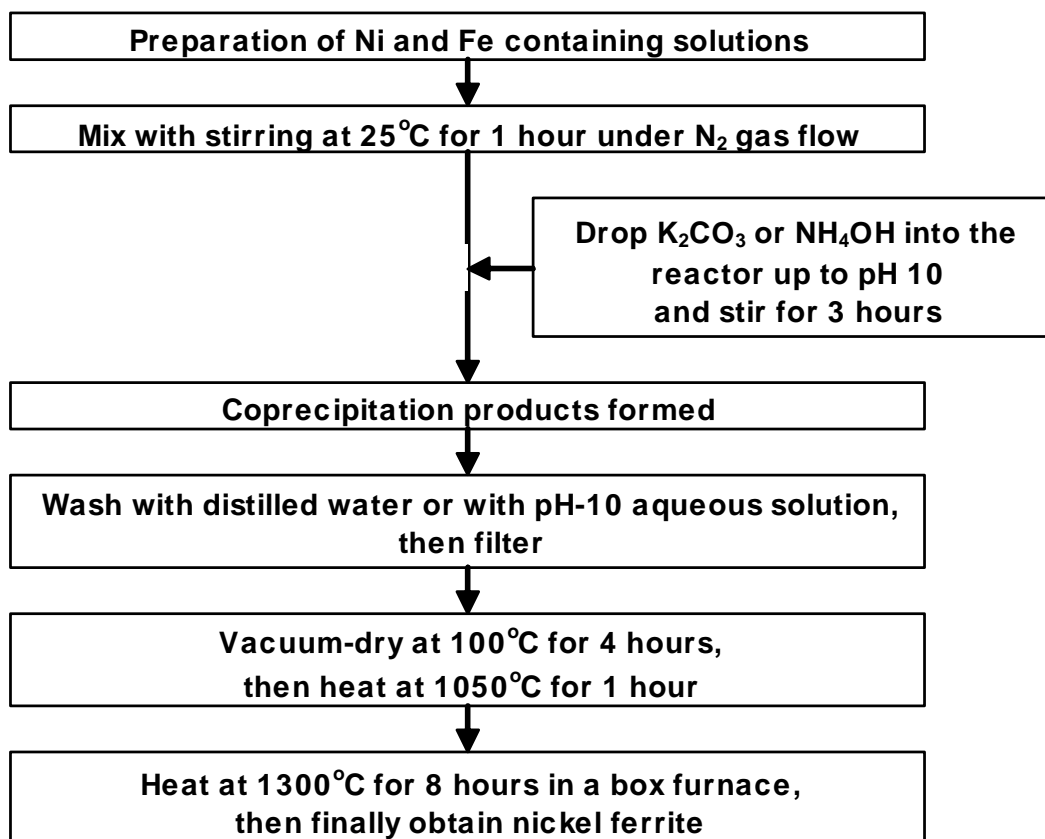


Fig. 10 Procedure for synthesis of nickel ferrite by co-precipitation

공침법에 의한 니켈 페라이트 제조의 절차는 Fig. 10과 같다. 0.1 몰/l의  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  및  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  모의용액을 제조하고, 이로부터 각각 250ml씩 취하여 2ℓ 반응 용기에 넣고 25℃에서 혼합하였다. 혼합액이 공기와 접촉하는 것을 막기 위하여 질소를 주입하면서 1시간 동안 교반하고 수용액 pH를 측정하였다. pH가 10이 될 때까지 수용액 조절제를 dropping funnel로 주입하면서 공침물을 합성하고 3시간 동안 숙성시켰다.

공침물을 세척제로 세척하고 여과한 후에, 100℃에서 4시간 동안 진공상태에서 건조시켰다. 건조된 생성물을 공기 분위기 하의 전기 가열로 내에서 1050℃로 하소시켰다. 이를 분쇄하여 3000 lb로 압착하여 직경 12mm 및 높이 4mm의 납작한 원기둥형의 시편을 제작하였다. 이를 공기 분위기 하의 전기 가열로에서 승온률을 10℃/min로 하여 1300℃에서 6시간 동안 더 소결시킨 후에, 분쇄하여 분석시료로 사용하였다.

최종생성물의 화학 조성은 EDX(Akashi Beam Technology/Microspec)로 분석하였으며, XPS(Fisons, Escalab 200i)로 화학적 산화상태를 확인하였다. XRD (Model PW-1710, Philips Co., CuKα, 40kV, 20mA, scan speed 40/min, 회절각( $2\theta$ ) 5~65°)로 입자의 구조 특성을 확인하였으며, SEM(Akashi Beam Technology/Microspec, accelerating voltage : 3~40kV)으로 입자들의 형태를 관찰하였다.

## 2. 니켈 페라이트 분석 및 확인

수용액 pH 조절제 및 공침물 세척제의 경우는 Table 5와 같이 조합하였다.

XRD 분석 결과는 Fig. 11과 같이 나타났다. 모든 시료의 주된 형태는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (니켈 페라이트,  $2\theta=30.3, 35.7, 57.4, 62.9$ ) 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite,  $2\theta=24.2$ )로 확인되었다.

Table 5 The combination of the solution pH controlling agent with the co-precipitate washing agent

Sample	pH control agent	Co-precipitate washing agent
a	Potassium carbonate	Second distilled water
b		Potassium carbonate (pH 10)
c	Ammonia	Second distilled water
d		Ammonia (pH 10)



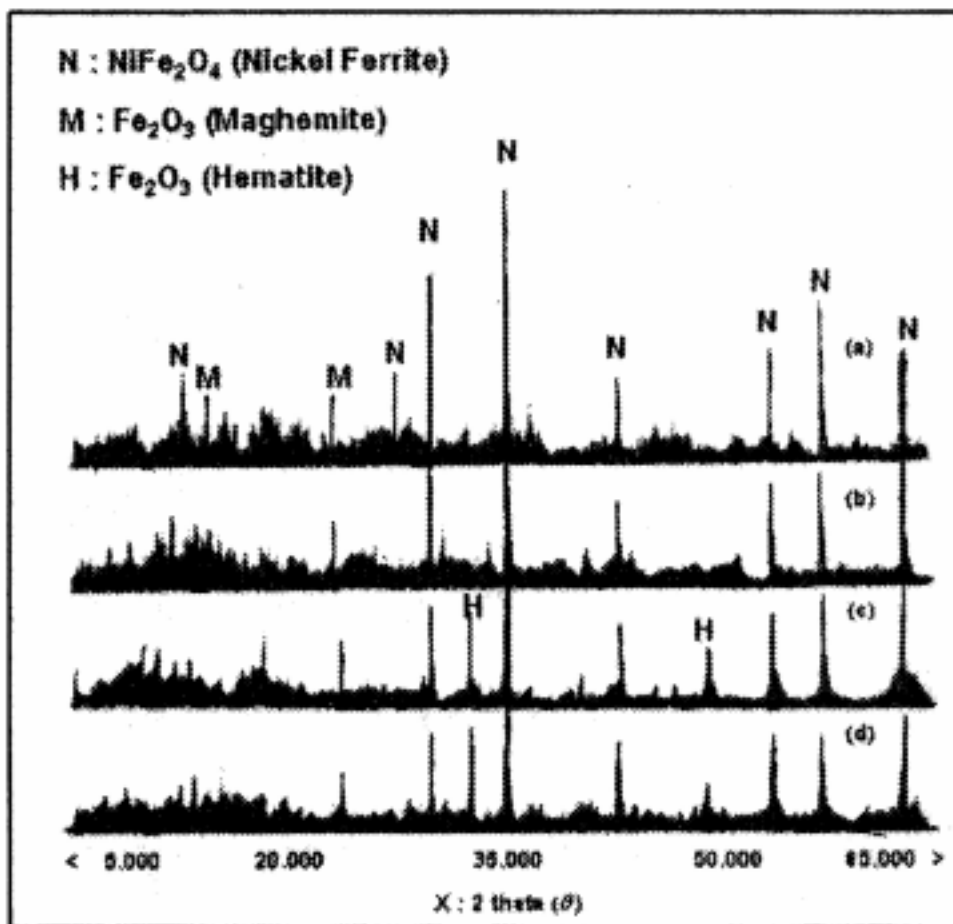


Fig. 11 XRD of ferrite powder synthesized by co-precipitation method

Table 5의 a 시료에 대한 SEM 분석 결과는 Fig. 12와 같았다. 수용액 pH 조절제로 potassium carbonate를 사용한 경우(a 및 b)는 대부분 10 $\mu$ m 이하의 입자 크기를 보였으며, ammonia를 사용한 경우(c 및 d)는 다양한 크기의 입자 크기를 보여 주었다.

XPS 분석 결과는 Fig. 13과 같이 나타났다. 각 피크들이 모두 높은 결합 에너지(binding energy) 쪽으로 치우쳤는데, 이는 전기가 흐르지 않는 산화물 격자가 형성되었기 때문이다. 미 반응 성분에 대한 피크는 나타나지 않았으며, 이로써 미 반응 성분들이 1300 $^{\circ}$ C의 고온에서 공기 중 산소에 의한 산화로 모두 산화물 형태로 전환되었거나 공침물 세척과정에서 제거되었다고 볼 수 있다. 이 XPS 결과는, XRD 결과와 더불어, 최종 산화물의 결정에는 미 반응물이 존재하지 않음을 보여준다고 할 수 있다.

한편, EDX 분석 결과는 Table 6에 정리하였다. 최종 산화물의 화학 조성은, pH 조절제로 potassium carbonate를 사용한 후, 2차 증류수로 공침물을 세척한 경우(a)에는 Ni<sub>0.747</sub>Fe<sub>2.253</sub>O<sub>4</sub>로 나타났으며, potassium carbonate 수용액(pH 10)으로 공침물을 세척한 경우(b)에는 Ni<sub>0.739</sub>Fe<sub>2.261</sub>O<sub>4</sub>로 나타났다. 반면, pH 조절제로 ammonia를 사용한 후, 2차 증류수로 공침물을 세척한 경우(c)에는 Ni<sub>0.523</sub>Fe<sub>2.477</sub>O<sub>4</sub>로 나타났으며, potassium carbonate 수용액(pH 10)으로 공침물을 세척한 경우(d)에는 Ni<sub>0.607</sub>Fe<sub>2.393</sub>O<sub>4</sub>로 나타났다.

니켈 페라이트 합성을 위해 주입한 초기 반응물 내 Ni/Fe 몰 비가 반응 후 최종 생성물의 Ni/Fe 몰 비에서 어떻게 변하는가를 살펴보기 위하여, R<sub>Ni/Fe</sub>를 식 (23)과 같이 정의하였다 :

$$R_{\text{Ni/Fe}} = \frac{\text{Initial mole ratio of Ni/Fe}}{\text{Final mole ratio of Ni/Fe}} \quad (23)$$

R<sub>Ni/Fe</sub>를 계산하면, a(0.994) > b(0.981) >> c(0.761) > d(0.633)로 나타난다. 즉, 이 값은 수용액 pH 조절제로 potassium carbonate를 사용하는 경우가 ammonia를 사용하는 경우보다 크며 거의 1에 접근한다. 또한, 공침물 세척제로 ammonia를 사용하는 경우가 더 작다. 이는, Fe(III)의 ammonia에 대한 친화도 및 Ni(II)의 ammonia와의 착화 경향 때문인 것으로 추정된다.

따라서, 니켈 페라이트의 최종 조성이 초기 주입 비와 거의 동일한 수용액 pH 조절제-공침물 세척제 계, 즉, potassium carbonate-2차 증류수 계를 사용하는 것이 보다 간편한 합성 조건이라고 할 수 있다.

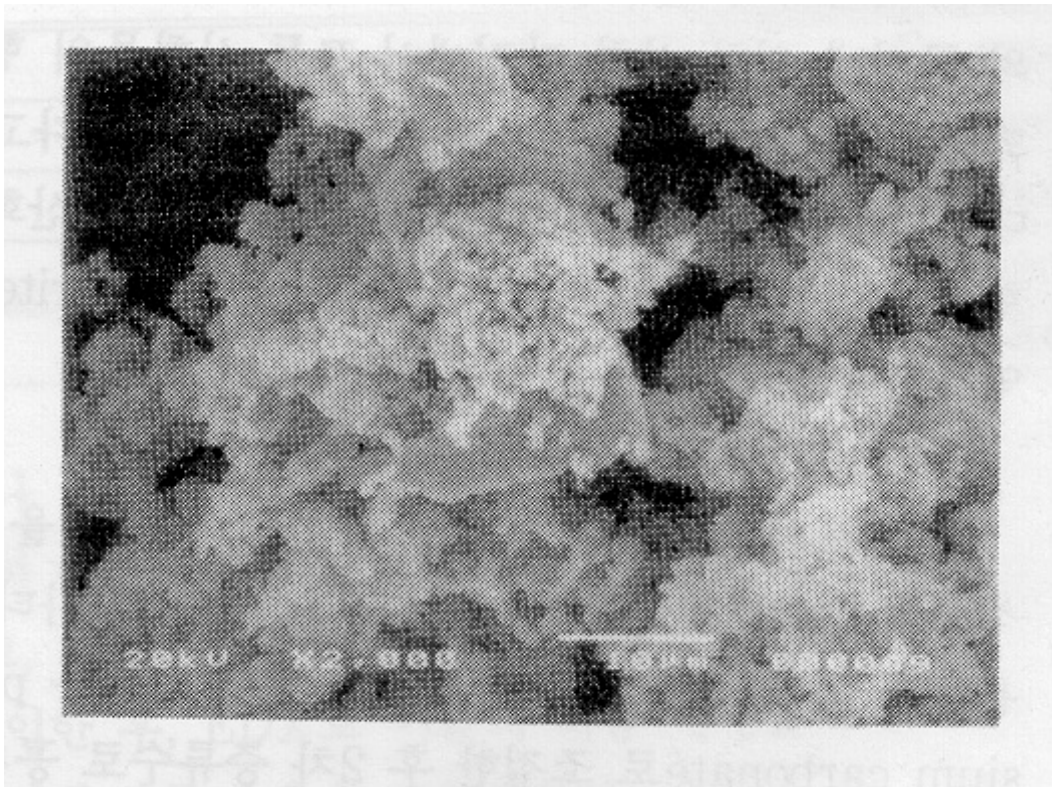


Fig. 12 SEM of ferrite powder synthesized by co-precipitation method

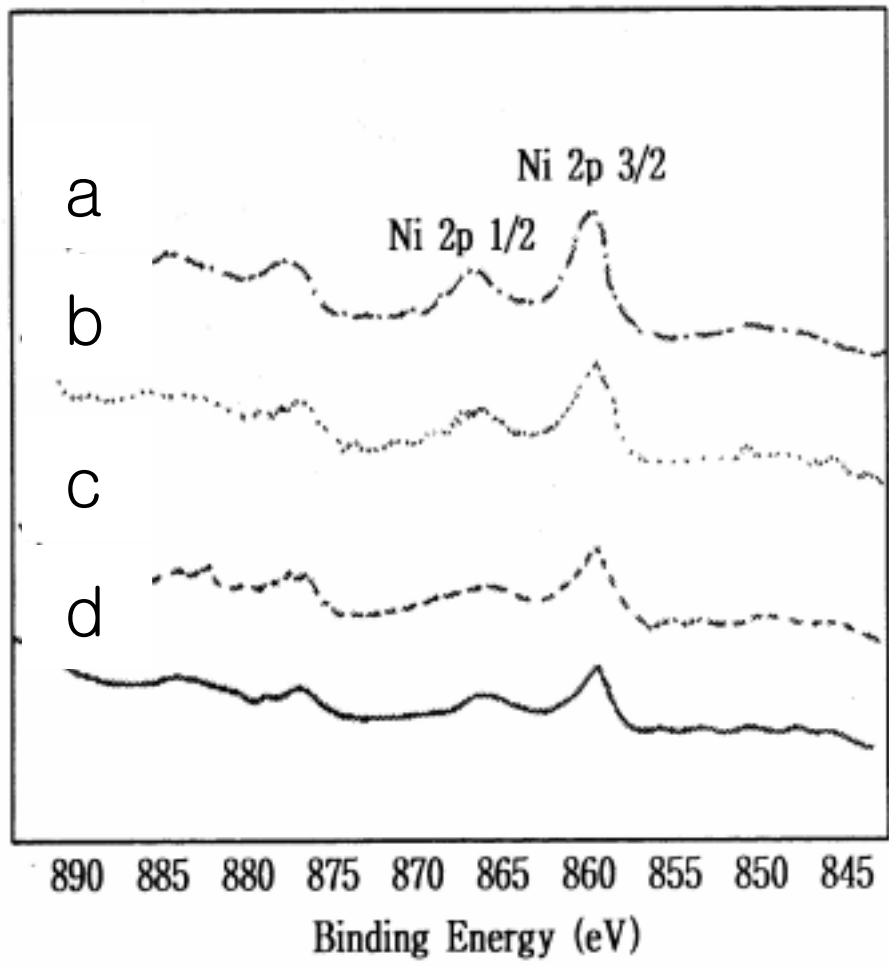


Fig. 13 XPS of powders synthesized by co-precipitation method (binding energy of 895~840 and 705 eV)

Table 6 EDX analysis of the powders calcinated at 1300°C for 6 hours

Sample	Svm 7 lin	Wt.%	Relative Wt.%	Atomic Wt%	Relative At. Wt.%	Compo- sition
a	O 8	3.9	6.74	11.71	20.24	
	K 19	0.31	0.53	0.38	0.65	
	Fe 26	39.78	68.84	34.34	59.47	2.253
	Ni 28	13.8	23.89	11.34	19.71	0.747
	Sum	57.77	100.00	57.77	100.00	
b	O 8	4.4	7.56	13.02	22.37	
	K 19	0.42	0.73	0.51	0.88	
	Fe 26	39.69	68.25	33.64	57.84	2.261
	Ni 28	13.65	23.46	11.01	18.92	0.739
	Sum	58.16	100.00	58.16	100.00	
c	O 8	2.76	4.78	8.65	14.99	
	K 19	0.02	0.03	0.02	0.04	
	Fe 26	44.98	77.94	40.50	70.17	2.477
	Ni 28	9.96	17.25	8.54	14.8	0.523
	Sum	57.71	100.00	57.71	100.00	
d	O 8	3.32	5.92	10.19	18.13	
	K 19	0.07	0.12	0.09	0.15	
	Fe 26	41.74	74.18	36.68	65.19	2.393
	Ni 28	11.07	19.78	9.25	16.54	0.607
	Sum	56.19	100.00	56.19	100.00	

### 제 3 장 중 간 결 론

원자로 1차측 수화학 계통 내 방사선장 형성거동 해석에서 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적 화학거동 특성을 고찰하기 위해, 화학 열역학적 해석모델을 설정하여 양이온 분포 및 자유 에너지 변화를 계산하고, 2-성분 계 니켈 페라이트를 공침법으로 제조한 후, 물성과 조성을 확인하였다.

- 화학양론적 역 스피넬을  $D[AD]O_4$ 로, 정상 스피넬을  $B[D_2]O_4$ 로 설정하고, 코발트, 아연, 철 또는 니켈이 함유된 단일 스피넬의 조성을 계산한 결과,  $Co_{0.075}Fe_{0.925}[Co_{0.925}Fe_{1.075}]O_4$  (25°C),  $Co_{0.15}Fe_{0.85}[Co_{0.85}Fe_{1.15}]O_4$  (250°C) 및  $Zn_{0.75}Fe_{0.25}[Zn_{0.25}Fe_{1.75}]O_4$  (250°C)의 조성을 지니며, 반면,  $FeFe_2O_4$  및  $NiFe_2O_4$ 는 상대적으로 거의 완전한 역 스피넬 구조를 지니는 것으로 나타났다.
- 역-역 혼합 스피넬을  $A_x^{2+}B_y^{2+}D_{1-x-y}^{3+} (A_{k-x}^{2+}B_{1-k-y}^{2+}D_{1+x+y}^{3+}) O_4$ 로 설정하고,  $FeFe_2O_4$  및  $CoFe_2O_4$ 가 혼합될 경우에 열역학적으로 추정되는 최종 생성물은,  $Fe^{2+}_{0.4989} Co^{2+}_{0.00001} Fe^{3+}_{0.501} [ Fe^{2+}_{0.001} Co^{2+}_{0.4999} Fe^{3+}_{1.4989} ] O_4$  (25°C),  $Fe^{2+}_{0.4789} Co^{2+}_{0.00075} Fe^{3+}_{0.5203} [ Fe^{2+}_{0.021} Co^{2+}_{0.49925} Fe^{3+}_{1.47967} ] O_4$  (250°C) 등으로 나타났다.
- $Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ 를 공침법으로 제조하고 분석 확인한 후, 니켈 페라이트의 최종 조성이 초기 주입 비와 거의 동일한 수용액 pH 조절제-공침물 세척제 계, 즉, potassium carbonate-2차 증류수 계를 사용하는 합성 조건을 도출하였다.

이 결과는 코발트와 니켈 및 아연을 함유하는 3-성분 계 혼합 스피넬의 화학 모델 설정과 열역학적 계산식 도출 및 합성 방법 정립에 활용될 것이다.

본 연구는 과학기술부의 기관고유사업 중 원자력 기반 연구로 수행하였습니다.

## 참 고 문 헌

1. D. Hiroshi et al., Proceedings of 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, 116~121, Oct. 13~16 (1998)
2. O. J. Kleppa et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, p2701 (1967)
3. C. J. Wood, EPRI TR-105714, EPRII (1995)
4. H. G. Fang et al., J. Magnetism and Magnetic Materials, 187, 129~135 (1998)
5. Robert A. Shaw, EPRII NP-4248, EPRII (1986)

서 지 정 보 사 항

<b>수행기관보고서 번호</b>		위탁기관보고서 번호	표준보고서 번호	INIS 주제코드	
KAERI/RR-2154/01					
제목 / 부제		스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구 (I)			
연구책임자 및 부서명		성 기 웅 (원자력재료기술개발팀)			
연구자 및 부서명		김 광 락 (핵화학연구팀), 조 영 현 (원자력환경안전연구팀)			
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소		발행년
페이지	37 p.	도표	있음 (○)	없음 ( )	크기
참고사항	'01 기관고유사업 원자력기반연구				
비밀여부	공개 ( )	대외비(○)	_급비밀	보고서종류	연구보고서
연구위탁기관				계약 번호	
초록 (15~20줄내외)		<p>원자로 1차측 수화학 계통 내 방사선장 형성거동 해석에서 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적 화학거동 특성을 고찰하기 위해, 화학 열역학적 해석모델을 설정하여 양이온 분포 및 자유 에너지 변화를 계산하였다. Co, Zn, Fe, Ni이 함유된 스피넬의 조성을 계산한 결과, 250°C에서 <math>Co_{0.15}Fe_{0.85}[Co_{0.85}Fe_{1.15}]O_4</math> 및 <math>Zn_{0.75}Fe_{0.25}[Zn_{0.25}Fe_{1.75}]O_4</math> 조성으로, <math>FeFe_2O_4</math> 및 <math>NiFe_2O_4</math>는 상대적으로 거의 완전한 역 스피넬 조성으로, Fe-Co 혼합 시에는 <math>Fe^{2+}_{0.479}Co^{2+}_{0.00075}Fe^{3+}_{0.520}[Fe^{2+}_{0.021}Co^{2+}_{0.499}Fe^{3+}_{1.479}]O_4</math>로 나타났다. 아울러, <math>Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4</math>를 공침법으로 제조하고 분석 확인한 후, 니켈 페라이트의 최종 조성이 초기 주입 비와 거의 동일한 수용액 pH 조절제-공침물 세척제 계, 즉, potassium carbonate-2차 증류수 계를 사용하는 합성 조건을 도출하였다. 이 결과는 3-성분 계 혼합 스피넬의 화학 모델 설정과 열역학적 계산식 도출 및 합성 방법 정립에 활용될 것이다.</p>			
주제명 키워드 (10단어내외)	스피넬 혼합 스피넬 니켈 페라이트	비-화학양론 역-역 혼합	자유 에너지 역-정상 혼합		



## BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

<b>Performing Org. Report No.</b>	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-2154/2001			
Title/Subtitle	A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical Behaviors of Spinel Compounds (I)		
Project Manager and Department	K. W. Sung (Nuclear Materials Technology Development Team)		
Researcher and Department	K. R. Kim (Nuclear Chemical Engineering Research Team) Y. H. Cho (Nuclear Environmental Safety Research Team)		
Publication Place	Dae Jeon	Publisher	KAERI
			Publication Year
			2001.12
Page	37 p.	Ill. & Tab.	Yes (○) No ( )
			Size
			26 cm
Note	Basic Research for Nuclear Energy		
Classified	Open ( )	Restricted (○) _Class Document	Report Type
			Research Report
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract(15~20 Lines)	<p>With thermodynamic spinel models, the cation distribution and free energy change dependent on temperature was calculated. For the spinel containing Co, Zn, Fe or Ni at 250°C, the calculated results showed the composition of <math>\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}[\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}]\text{O}_4</math>, and <math>\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}[\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}]\text{O}_4</math>. <math>\text{FeFe}_2\text{O}_4</math> or <math>\text{NiFe}_2\text{O}_4</math> was shown to have almost complete inverse spinel composition. The mixing of Fe-contained ferrite and Co-contained one gave the composition of <math>\text{Fe}^{2+}_{0.479}\text{Co}^{2+}_{0.00075}\text{Fe}^{3+}_{0.520}[\text{Fe}^{2+}_{0.021}\text{Co}^{2+}_{0.499}\text{Fe}^{3+}_{1.479}]\text{O}_4</math> at 250°C. <math>\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4</math> was synthesized by co-precipitation and identified with XRD, SEM, XPS and EDX. When potassium carbonate and secondary distilled water were used as solution pH controlling agent and co-precipitate washing agent, respectively, the final composition ratio of Ni and Fe in the ferrite appeared to be almost identical to the initial one. These results would be based on modelling of mixed spinel chemistry, deduction of calculation equations and synthesis of 3-component spinels.</p>		
Subject Keywords (About 10 words)	spinel mixed spinel nickel ferrite	non-stoichiometry inverse-inverse	free energy inverse-normal