

1. 원자력 분야의 이온성 액체 활용

일반 화학 공정과 달리 원자력 관련 화학 공정에서는 화학적 안정성, 반응성 등과 함께 방사선에 대한 안정성이 중요한 고려대상이다. 이와 관련하여 핵연료 주기의 대상 물질인 우라늄에 대한 방사화학을 비롯한 많은 화학적 연구가 진행되고 있으며 최근에는 분열생성물과 초우란 원소들에 대한 연구로 연구대상이 확대되고 있다. 이러한 연구를 통해 우라늄 및 금속 이온들의 이온성 액체에서의 전기화학적 거동과 용해도 등 물리화학적 물성이 확보된다면 원자력 발전에 의해 생성되는 고준위 폐기물에 대한 보다 안전하며 환경친화적인 공정 개발이 가능할 것으로 기대되고 있다. 이에 따라 다양한 이온성 액체가 테스트 되고 있으며 1990년대 후반부터 [C₂min] 양이온을 지니는 이온성 액체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

1.1 이온성 액체의 방사화학 안정성

- 감마선 조사

[C₄min][NO₃]와 [C₂min]Cl ([C_nmin] = 1-alkyl-3-methylimidazolium with *n* carbons in the 1-alkyl group)에 대한 감마선 조사 실험에서 조사에 따른 변화로 이온성 액체의 색이 약간 어두워지는 것이 발견 되었다. 그러나 조사 전후의 NMR 스펙트럼 결과는 변화를 나타내지 않았으며 이는 NMR 검출 영역에서 벗어나는 1% 이하의 이온성 액체가 변화 했다는 것을 의미한다.

- 베타선 조사

[C₄min][NO₃]의 베타 입자 조사 실험에서 베타선 펄스 사이에 순간적인 변화가 감지되었다. 조사 중에는 분광학적인 피크들이 연속적으로 발생했다 사라졌으며 이는 방사선 분해에 의한 물질이 생성되었다 감소되는 것을 의미한다. 그러나 NMR 스펙트럼에서 조사 전후의 변화를 나타내지 않는 것으로 1% 이하의 이온성 액체만이 전환되는 것으로 판단 할 수 있다.

- 알파선 조사

[C₄min][NO₃]와 [C₆min]Cl의 알파선 조사 실험에서 휘발 물질을 분석하여 이온성 액체의 분해 정도를 측정 한 결과 측정 가능한 유기물질이 발견되지 않았다. 그러나 수소 기체는 질량 분석기에 의해 연속적으로 조사된 알파입자 양에 따라 증가하는 것으로 측정되었다. 이는 일부 이온성 액체가 방사 분해되는 것을 나타낸다. 그러나 그 정도는 벤젠과 같은 방향족 물질과 비슷한 정도로 측정되었다.

1.2 이온성 액체에서의 dioxouranium(VI)의 구조

사용후핵연료를 질산에 용해시켜 우라늄과 플루토늄을 추출하는 PUREX 공정의 초기에 이산화 우라늄은 질산에 용해되기 때문에 PUREX 공정을 대체하기 위해서는 질산을 기반으

로 하고 있는 이온성 액체에서 이산화 우라늄의 거동을 측정하는 것은 매우 중요하다.

이산화 우라늄 1 g을 농축된 질산과 함께 있는 $[C_4min][NO_3]$ 5 g에 70 °C에서 용해시켰을 때 밝은 노란색 용액을 얻었다. 이는 이산화 우라늄이 이온성 액체에 용해되었다는 것을 의미하며 UV-VIS 스펙트럼 분석 결과의 435 nm에서 나타나는 밴드로 부터 용해되어 존재하는 물질이 dioxouranium(VI)이라는 것을 알 수 있었다. 냉각에 따라 노란색 분말이 침전 되었으며 ethanenitrile로 결정화시켜 얻은 이 분말은 X-ray 회절 분석으로 Figure 1.1과 같은 $[C_4min]_2[\{UO_2\}(NO_3)_2]_2(\mu_4-C_2O_4)$ 로 분석되었다.

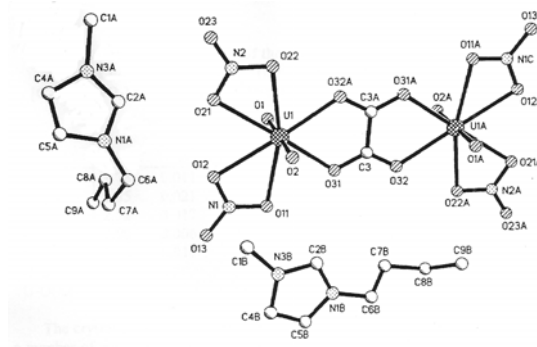


Figure 1.1 Structure of $[C_4min]_2[\{UO_2\}(NO_3)_2]_2(\mu_4-C_2O_4)$.

EXAFS를 이용한 $[C_4min][NO_3]$ 이온성 액체에 용해된 상태와 고체상태의 구조 분석 결과는 Figure 1.2와 같다. 이 화합물의 결정 구조는 다수의 산란 형태를 나타낸다. EXAFS 데이터에서 5 Å 이상에서 특별한 산란이 발견되지 않은 것은 두 우라늄 원자 사이에 dimer를 형성하기 위한 인력이 없음을 나타내고 있다. 또한 X-ray 분석 결과 $[C_4min]_2[\{UO_2\}(NO_3)_2]_2(\mu_4-C_2O_4)$ 는 단위 격자에 4개의 $[C_4min]^+$ 이온과 두개의 독립적인 $[\{UO_2\}(NO_3)_2]_2(\mu_4-C_2O_4)^{2-}$ 가 같이 존재하는 것으로 나타났다.

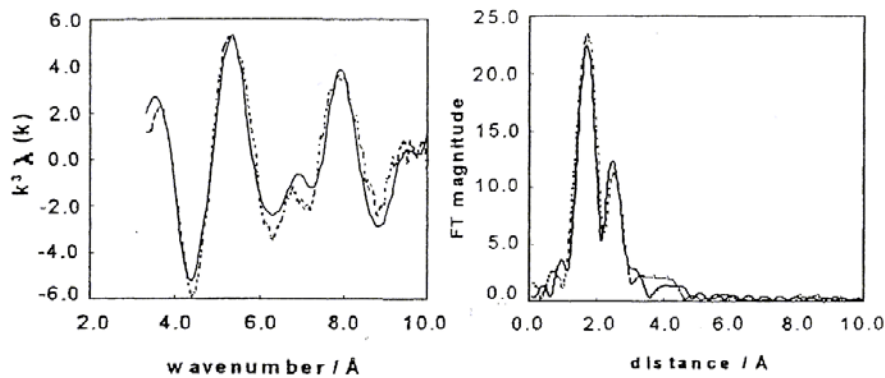


Figure 1.2 EXAFS oscillations and Fourier transforms for the complex dissolved in $[C_2min][NO_3]$ ionic liquid.

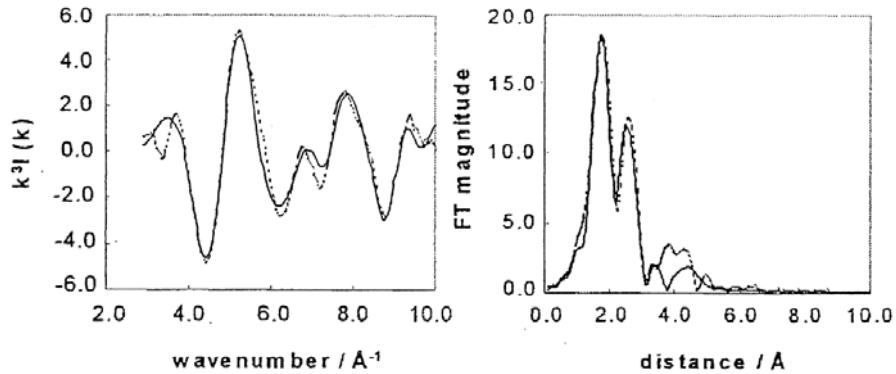


Figure 1.3 EXAFS oscillations and Fourier transforms for the complex dissolved in the solid state.

1.3 우라늄 금속의 전해 정련

사용후핵연료를 고온 용융염에서 전기화학적인 방법으로 처리하는 공정은 습식 공정에 비해 단순한 공정으로 최근 사용후핵연료 처리를 위한 대안 공정으로 인식되고 있다. 산화물 형태의 사용후핵연료는 금속으로 전환되고 773 K의 LiCl:KCl 공융염에서 전해 정련 공정을 통해 우라늄 금속을 회수할 수 있다.

이온성 액체는 낮은 온도에서 용융염과 같이 전기전도도를 지니는 용액으로 건식 공정의 대체 물질로 최근 관심을 받고 있다. 이온성 액체는 낮은 증기압을 갖고 있기 때문에 휘발성 유기 용매에 비해 환경적으로 안전하며 정제와 재순환을 통해 폐기물의 양을 줄일 수 있는 동시에 이온성 용매와 유기 용매를 혼합하면 다양한 물리적, 화학적 물성들을 얻을 수 있는 장점이 있다.

다양한 이온성 액체에서 우라늄 금속을 양극 용해시킬 수 있으며 결과는 Table 1.1에 정리되었다. 전하가 전해 정련 반응기를 통과함에 따라 양극은 용매로 용해되어 무게가 감소하며 Table 1.1과 같이 다양한 이온성 액체 매질에서 우라늄 양극의 무게 손실(ΔW_{UL})이 측정 되었다. 양극으로 사용된 우라늄 금속은 U(III)을 형성하여 용매로 용해되어 $[Cnmin]_3UCl_6$ 를 형성할 것을 예상할 수 있다. Figure 1.4와 같은 90 °C에서 0.050 V/s의 속도로 순환 주사 결과 UCl_6^{3-} 는 안정하지 않은 것으로 보이며 다른 실험결과 $[UO_2Cl_4]^{2-}$ 와 $[UCl_6]^{2-}$ 가 발견되었다. 이는 U(III)가 안정하지 않기 때문에 화학반응을 일으키며 이온성 액체에 잔류하고 있는 잔류 수분과도 반응하는 것으로 추정된다.

Table 1.1 Anodisation data for uranium metal

Ionic Liquid	Q_T / C	$\Delta W_{UL} / g$	$\Delta W_{theory(n=3)} / g$
$[C_4mim][NO_3]$	1000	0.78	0.82
$[C_6mim]Cl$	1235	1.01	1.02
$[C_6mim]Cl$	236	0.19	0.19
$[C_6mim]Cl$	624	0.64	0.51
$[C_6mim]Cl$	200	0.17	0.16
$[C_6mim]Cl$	693	0.55	0.57

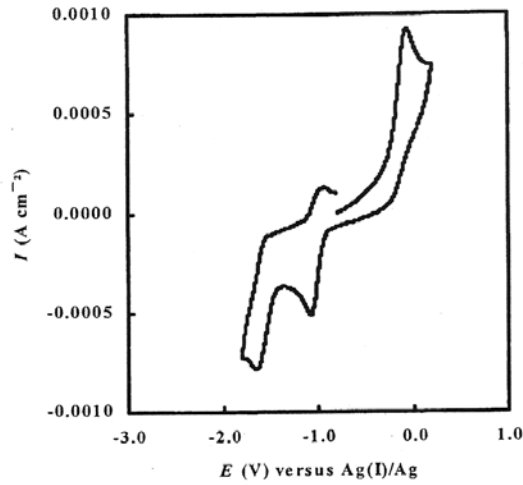


Figure 1.4 Cyclic voltammogram of [emin]Cl containing uranium species.

90 °C [C₂min]Cl과 접촉한 금속 플루토늄의 높은 활동도 때문에 [C₂min]⁺과 반응하는 것으로 추정된다. Pu 금속을 이용한 양극 용해는 Pu와 [C₂min]⁺의 반응에 의해 공급전하에 대한 양극 용해된 Pu의 양을 정량할 수 없었다. 그러나 Figure 1.5의 순환 주사법의 결과에서 Pu(III)이 양극 용해 과정에서 생성되며 Pu(III)의 Pu(IV)으로의 증가역 산화 반응이 발생하는 것을 알 수 있다. Pu(III)의 금속 Pu로의 환원은 [C₂min]Cl 용매에서는 용매의 전기적 안정성이 존재하는 창 밖에 환원 전위가 존재하기 때문에 가능하지 않다.

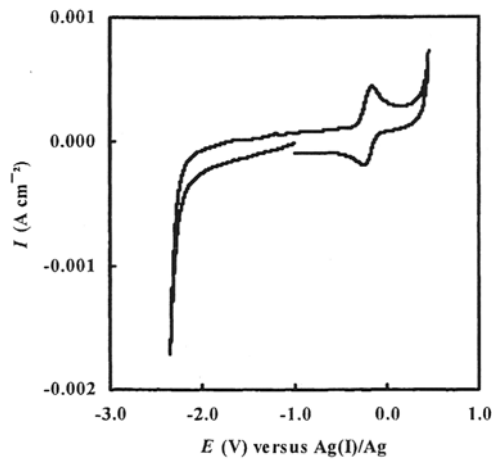


Figure 1.5 Cyclic voltammogram of [emin]Cl containing plutonium species.

1.4 결론

사용후핵연료를 처리하는 다양한 방법 중 공정 기술이 확립된 습식처리 기술과 습식처리 기술의 대안 공정으로 주목 받고 있는 건식기술에서 이온성 액체는 모두 사용될 수 있다. 이러한 공정에 적용을 위해서 1-alkyl-3-methylimidazolium 양이온을 갖고 있는 이온성 액체의 방사분해 안정성이 테스트 되었으며 습식공정에 사용되는 TBP/OK 보다 안정한 것

으로 나타났다. 건식공정의 전해정련 공정의 적용을 위해서는 $[C_n\text{min}]^+$ 의 환원전위 영역의 한계에 의해 적합하지 않은 것으로 측정되었으며 보다 낮은 환원전위를 갖는 유기 양이온의 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.