

2. 1-butyl-3-methylimidazolium chloride에서 우라늄 이온(VI)의 거동

2.1 서론

사용후핵연료의 건식처리 방법은 PUREX와 같이 산업적으로 성숙된 습식 방법에 비해 보다 환경친화적인 방법으로 여겨지고 있다. 건식처리 방법에서 사용후핵연료는 무기 용매인 용융염에 용해되어 악티나이드 물질의 전해전착으로 처리된다. 전통적으로 이와 같은 무기 용매로 알카리 또는 알카리토 금속 계통의 염화물이 사용되었으나 용융 온도가 조성에 따라 800 K를 넘는 고온 공정이라는 단점이 있다. 용융 전해질에 존재하는 알카리 금속 이온 대신에 1-butyl-3-methylimidazolium(bmim)과 같은 비대칭성 유기 양이온으로 용매를 대체하는 경우 용융점은 상당히 낮아지게 된다(bmimCl m.p. = 340 K). 또한, 이와 같은 유기 염의 음이온과 양이온의 조합을 바꿈으로써 완전한 소각이 가능한 전해질을 얻을 수 있다. 이는 사용된 유기 전해질을 소각하여 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있다는 것을 의미한다.

최근 상온 이온성 액체로 불리는 상온 유기 전해질은 핵연료 주기의 다양한 단계에서 부각되고 있으며 특별히 고온 용융염을 대체할 수 있는 물질로 각광을 받기 시작하였다. Anderson 등은[1] 산성의 AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride 이온성 액체에서 UO_2^{2+} 이온의 전기화학적 거동과 분광학적 연구를 수행하여 순환주사법으로 U(VI)의 U(III)으로의 전환 메커니즘을 제시하였다. D'Olislager 등은[2,3] AlCl_3 와 N-(n-butyl)pyridinium chloride로 구성되어 있는 산성 용매와 염기성 용매에서 U(IV) 이온의 전기화학적 거동을 측정하였다. 상온과 고온에서 다양한 유기 용매를 이용한 Martinot 등의[4] U(VI)에 대한 연구에서 연구자들은 U(VI)에서 U(IV)로 환원은 두 단계로 진행된다는 것을 보고하였다. 그러나 이와 같은 연구에서도 bmimCl에서 우라늄 이온의 전기화학 거동은 밝혀지지 않았으며 따라서 다양한 전기화학적 방법으로 343-373 K에서 우라늄 이온의 bmimCl에서의 확산 계수를 측정하는 연구를 소개하고자 한다.

2.2 실험

Uranyl nitrate를 bmimCl에 용해시켜 용액(6-25mM)을 제조하였으며 용액은 전해 반응기에 담겨졌다. 실험온도로 가열된 뒤 glassy carbon을 작업 전극과 상대 전극으로 하여 palladium wire 기준 전극에 대해 전위가 측정되었다. 전해전착은 백금 plate를 사용하여 glassy carbon을 상대 전극으로 수행되었으며 전착 후 plate는 acetone과 물로 열분석 이전에 세척되었다.

2.3 결과와 논의

Fig.2.1에는 bmimCl과 uranyl nitrate 용액의 cyclic voltammogram이 나타나있다.

bmimCl은 2.5V의 전기화학적 창을 갖고 있으며 bmimCl에서 uranyl nitrate는 -0.5V(vs. Pd)에서 환원되기 시작하였다. 두 개의 산화 곡선이 각각 -0.5와 0.3 V에서 나타났으며 주사 속도가 300 mV/s 이상인 경우 0.3 V 산화 곡선에 대응되는 곡선이 사라졌으며 U(VI) 이온(UO_2^{2+})의 U(IV)(UO_2)로의 환원은 -0.5 V에서 발생하였다.

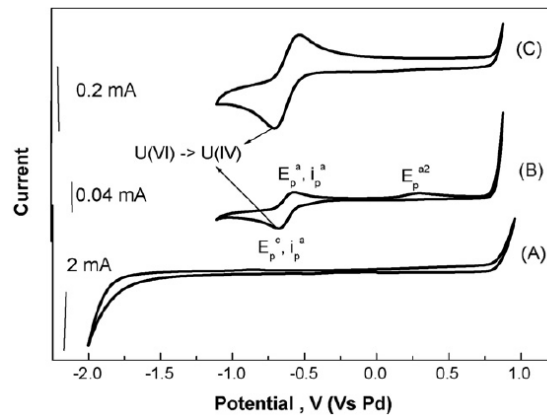


Fig. 2.1 Cyclic voltammogram of bmimCl and uranyl nitrate in bmimCl: (A) bmimCl; (B) uranyl nitrate in bmimCl at 10 mV/s; (C) uranyl nitrate in bmimCl at 500 mV/s.

Fig. 2.2는 정전류 조건에서 373 K bmimCl에서 uranyl nitrate의 chronopotentiogram 을 보여주고 있다. 전환 시간(τ)은 전류(i)에 따라 감소하고, $i\tau^{1/2}$ 가 일정한 것은 U(VI)의 물질전달이 확산에 의해 콘트롤된다는 것을 의미한다.

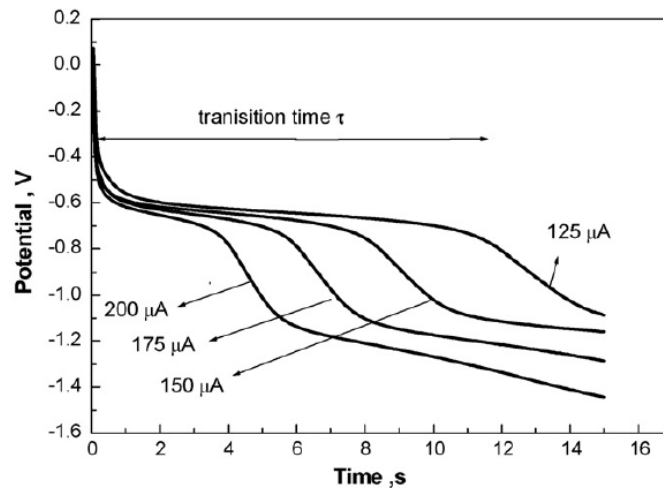


Fig. 2.2 Typical chronopotentiogram of a solution of uranyl nitrate in bmimCl.

bmimCl에서 U(VI)의 U(IV)로의 환원에 대한 순환주사 그림이 Fig. 2.3에 나타났다. Cathodic peak 전위인 E_p^c 는 거의 주사 속도의 증가에 따라 일정하며 anodic-to-cathodic peak current 비인 i_p^c/i_p^a 는 1의 값을 나타내었다. 그러나 $|E_p^c - E_p^a/2|$ 는 이전 연구자들이

제시한 값[5,6]에 비해 크게 나타났으며 이는 bmimCl에서 U(VI)의 환원이 확산과 함께 전하 이동에 의해 컨트롤되는 것을 의미한다.

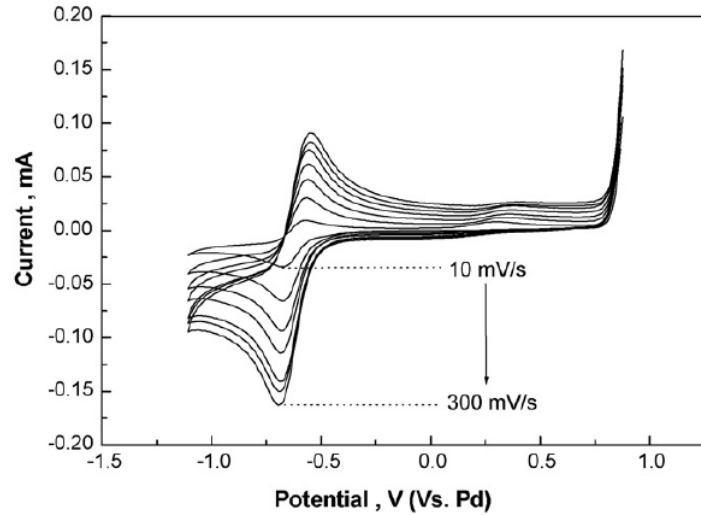


Fig. 2.3 Cyclic voltammogram of uranyl nitrate in bmimCl at various sweep rates.

Fig. 2.4와 같이 i_p^c 와 $v^{1/2}$ 에 대한 선형관계에서 U(VI)의 확산계수[5]를 얻을 수 있다. 실험을 통해 얻어진 U(VI)의 bmimCl에서의 확산계수는 343 K에서 $6.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로부터 373 K에서 $1.69 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 증가하였다. 확산계수의 온도 의존성은 다음 식으로 표현할 수 있으며 D와 $1/T$ 에 대한 Fig. 2.5와 같은 관계에서 A 값과 E_a 값을 구할 수 있다.

$$D = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (1)$$

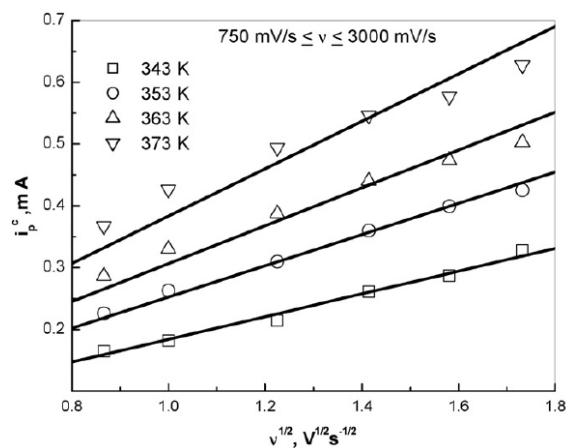


Fig. 2.4 Variation of cathodic peak current with square root of scan rate.

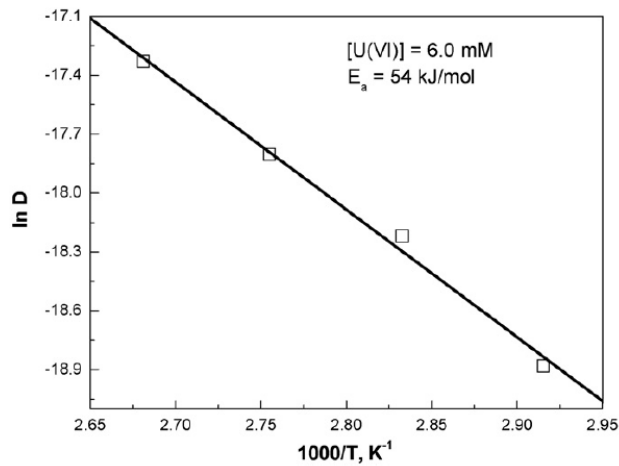


Fig. 2.5 Arrhenius plot for the diffusion of uranium(VI) in bmimCl.

2.4 결론

bmimCl에서 U(VI)의 전기화학적 거동이 전기화학 방법에 의해 측정되었다. U(VI)은 bmimCl에서 단단계로 두 전자가 이동하여 UO_2 로 환원되어 glassy carbon 전극에 전착되었으며 Cathodic peak potential은 sweeping rate의 증가에 따라 거의 변하지 않는 것으로 측정되었다. 전기화학적 공정은 U(VI) 환산 뿐만 아니라 전하이동에 의해 콘트롤되며 cathodic-to-anodic peak current는 거의 1의 값을 나타내었다. U(VI)의 bmimCl에서의 환산계수는 온도의 증가에 따라 증가하였으며 활성화 에너지는 54 kJ/mol로 계산되었다.

참고문헌

1. C.J. Anderson, G.R. Choppin, D.J. Prueett, D. Costa, W. Smith, *Radiochim. Acta* 84 (1999) 3.
2. R. De Waele, L. Heerman, W. D'Olieslager, *J. Electroanal. Chem.* 142 (1982) 137.
3. L. Heerman, R. De Waele, W. D'Olieslager, *J. Electroanal. Chem.* 193 (1985) 289.
4. L. Martinot, D. Laeckmann, L. Lopes, T. Materne, V. Muller, *J. Alloys Compd.* 185 (1992) 151.
5. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.
6. E.R. Brown, J.R. Sandifer, in: B.W. Rossiter, J.F. Hamilton (Eds.), *Physical Methods of Chemistry*, vol.II, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1986.