

3. AlCl₃ 용해 RTIL에서의 UO₂ 거동

3.1 서론

상온 이온성 액체(RTIL)는 핵물질 처리에 적용되는 건식화학 및 전통적인 습식 방법에 비해 경제성과 재질 부식성 및 폐기물 발생량 등에 유리한 공정개발을 위해 관심을 받고 있다. RTIL는 비가연성이며 573 K까지의 공정온도에서 비휘발성을 나타내며 방사 분해에 대한 저항성이 습식 매질에 비해 높으며 물질 분리를 위한 높은 선택성을 갖는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 RTIL를 공정 매질로 사용하여 핵 물질을 분리 정제하는 새로운 공정 개발은 최근 높은 관심을 받고 있으며 조사된 산화물 연료를 모사하기 위한 90 wt% Al과 10 wt% UO₂로 이루어진 혼합물을 이용한 연구를 통해 가능성을 판단할 수 있다.

3.2 실험

UO₂와 Al-UO₂ 혼합물에 대한 화학적 및 전기화학적 거동이 BuEtIm-NTf₂ ([C₈H₁₅N₂][N(SO₂CF₃)₂]) RTIL에서 linear voltammetry, cyclic voltammetry, zero-current chronopotentiometry 방법으로 측정되었다. 또한, 상이한 조성에서 이온성 액체의 전해 반응이 수행되었으며 화학적 분석과 X-ray 상 분석이 고체상과 액체상에서 수행되었다.

모든 실험은 dry glove box 내에서 이루어졌으며 Ar 기체로 비활성 분위기를 유지하였다. 용매로 사용되는 RTIL인 BuEtIm-Tf₂N은 Los Alamos National Laboratory(LANL)에서 합성되었으며 사용전에 12 h 동안 압력을 10⁻³ atm으로 유지하여 포함되어 있을 수 있는 산소 불순물을 추가적으로 제거하였다.

전기화학 실험에 사용된 작동 전극은 VRN 금속 텅스텐 또는 SU-2000 glassy carbon이며 고정된 AlCl₃ 농도의 BuEtIm-Tf₂N으로 채워져 있는 다공성 박막 내의 Al³⁺/Al이 기준 전극으로 사용되었다. 대체 기준 전극으로는 SU-2000 glassy carbon rod가 직접 사용되었으며 상대 전극으로는 SU-2000 glassy carbon, VRN 텅스텐, 구멍이 뚫린 graphite basket이 사용되었다. 전해질 내의 AlCl₃의 농도는 필요한 양의 AlCl₃를 정량하여 반응기에 첨가하는 방법으로 변화시켰다. Potential sweep rate는 0.05에서 10 V/s로 변화시켰으며 실험은 398-308 K에서 수행되었다.

3.3 결과와 논의

Fig.3.1에는 AlCl₃의 농도에 따른 BuEtIm-NTf₂ RTIL의 cyclic voltammogram을 302 K 비활성 기체 분위기에서 측정하여 나타내었다. AlCl₃가 존재하지 않는 RTIL의 cyclic voltammogram에서는 전위가 -2.1 V에 이르러 전류의 증가가 관찰되었으며 +2.3 V에서 약한 산화 전류를 얻었다. AlCl₃를 도입함에 따라 산화 전류는 1.7 V에 나타났으며 이는 염소 이온의 산화에 기인한다. AlCl₃ 농도를 증가시키에 따라 염소 이온의 한계 전류가 증가

하였으며 이는 RTIL에 존재하는 AlCl_3 에 의해 발생하는 것을 의미한다.

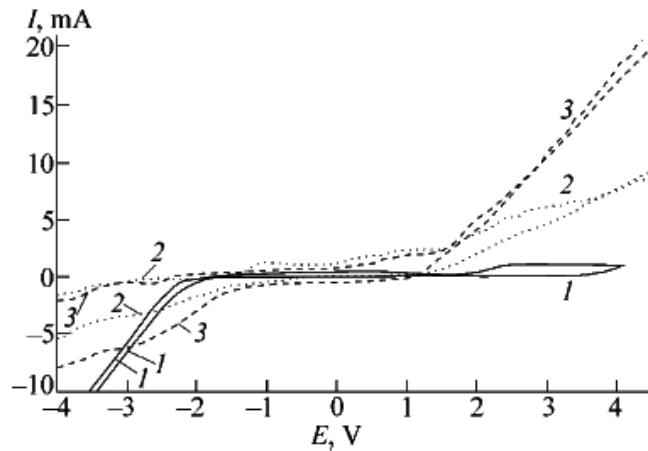


Fig. 3.1. Cyclic voltammogram of BuEtIm-NTf₂ RTIL with AlCl₃ addition. Potential sweep range from -4.0 to +4.0 V. Sweep rate 0.2 V/s. Temperature 302 K. Working electrode tungsten; reference and counter electrode, glassy carbon. AlCl₃ concentration, mol%: (1) 0, (2) 38, and (3) 61.

Al^{3+} 양이온은 이온성 액체에서 복잡한 거동을 보인다. 강한 Lewis acceptor인 AlCl_3 는 Tf_2N^- 음이온과 반응하여 heteroligand complex를 형성하며 이 complex에서 Al의 coordination sphere는 세 개의 염소 이온들과 함께 Tf_2N^- 음이온의 SO_2 에서 하나의 산소 원소를 갖고 있다.

Fig.3.2에는 UO_2 pellet의 BuEtIm-NTf₂ + AlCl_3 용액에 대한 용해에 따른 cyclic voltammogram을 나타내고 있다. 양극 용해 후 용액의 우라늄 농도는 1.7 mol%가 되었으며 산화전류는 -0.997과 0.914 V에서 관찰되었다. 이와 같은 곡선의 형성은 명백하게 전해 화학과정에 참여하는 용해성 우라늄 물질이 나타났기 때문이다. 이는 RTIL에 AlCl_3 를 도입하면 우라늄 산화물이 산소가 존재하지 않는 종으로 전화되기 때문이다.

우라늄 화합물의 전착 전위 영역($E > -1.0$ V)에서 cathode의 분극 후 potential vs. time 곡선은 potential decay curve에서 평탄한 거동을 보이고 있으며 이는 우라늄 화합물 또는 우라늄을 포함하는 고체 물질이 형성되는 것을 의미한다. UO_2 의 anodic dissolution일 발생하지 않는 AlCl_3 를 포함하는 RTIL의 경우 이와 같은 평탄한 거동은 발견되지 않았다. UO_2 anodic dissolution 후 수행한 용액의 화학분석 결과 BuEtIm-NTf₂ + AlCl_3 에 용해성 우라늄 물질이 1-3 mol% 확인 되었다. 다양한 우라늄 전착 전위에서 용액의 potentiostatic electrolysis에서 전착에 따라 <5%의 낮은 전류 효율을 보였다. Cathode 회수물질에 대한 전형적인 X-ray 회절 분석 결과 amorphous 구조를 보여 분석을 방해했으며 화학 분석 결과로 cathode 회수물질이 우라늄 화합물로 분석되었다.

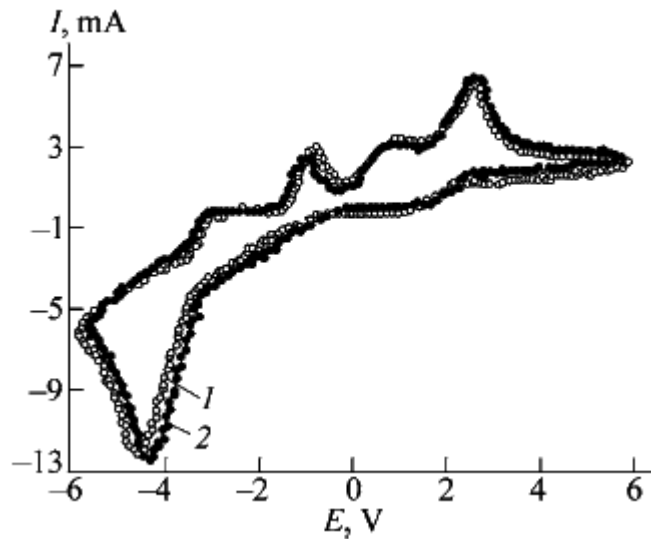


Fig. 3.2 Cyclic voltammogram of the BuEtIm-NTf₂ RTIL with AlCl₃ and UO₂ additions. Potential sweep range from -6.0 to + 6.0 V. Sweep rate 0.2 V/s. Temperature 302 K. Concentrations, mol%: AlCl₃ 10 and uranium 1.7. Working electrode tungsten; reference and counter electrode, glassy carbon. (1) Voltammogram recorded after anodic dissolution of the UO₂ pellet (m = 2.00 g); uranium concentration 1.7 mol%, and (2) voltammogram recorded after anodic dissolution of the pressed Al-UO₂ mixture (m = 2.67 g); uranium concentration 1.8 mol%.

산화물 핵 연료를 모사하기 위한 90 wt% Al과 10 wt% UO₂로 이루어진 pellet의 anodic dissolution의 실험의 경우 Fig.3.2(2)와 같이 potentiostatic electrolysis mode에서 voltammogram은 UO₂ pellet의 경우(Fig.3.2(1))와 거의 동일하게 측정 되었다. Glassy carbon 기준전극에 대해 -6 V의 전위에서 수행된 장시간(>24h)의 potentiostatic electrolysis에서 cathode에 전착물을 얻었으며 전류 효율은 5% 보다 낮았다. 전착물의 화학 분석 결과 U이 2.75 wt%로 나타났으며 용액에 존재하는 우라늄의 최종 농도는 0.013 mol%로 측정되었다.

Polarization 이후 텅스텐 cathode의 전위 변화를 전류가 흐르지 않는 조건에서 기록하였으며 potential relaxation에 따른 거동을 Fig.3.3에 나타내었다. 텅스텐 전극은 Al³⁺/Al 기준전극에 대해 서서히 안정적인 전압을 찾아갔으며 20 min 이후 약 -0.25 V 전위 값으로 수렴해 갔다.

UO₂와 AlCl₃의 RTIL에서의 화학반응을 다양한 AlCl₃ 농도에서 voltammetric 방법과 spectroscopic 방법으로 측정하였다. AlCl₃/Tf₂N⁻² < 1에서 voltammogram과 spectrogram은 72 h 동안 UO₂ 분말과 pellet을 용액에 유지한 채 변화하지 않았다. 이는

UO₂와 AlCl₃ 사이의 화학반응이 실제로는 존재하지 않는 것을 의미한다. 이와 같은 원인은 앞서 언급한 것과 같이 AlOCl₃²⁻의 알루미늄의 heteroligand complex가 용액에 생성되기 때문이다. AlOCl₃²⁻의 acceptor 능력은 AlCl₄⁻ 보다 낮은 것으로 판단된다. 실제로 최근 연구에서 용해성 우라늄 물질은 AlCl₃/Tf₂N⁻ 몰 비가 1보다 높은 영역인 산소 원소를 포함하지 않는 알루미늄 물질이 나타나는 조건에서 발생한다는 것으로 나타났다. 이 경우, 용해성 우라늄 물질은 RTIL에서 6 h 조건에서 0.016 mol%의 농도로 측정되었다.

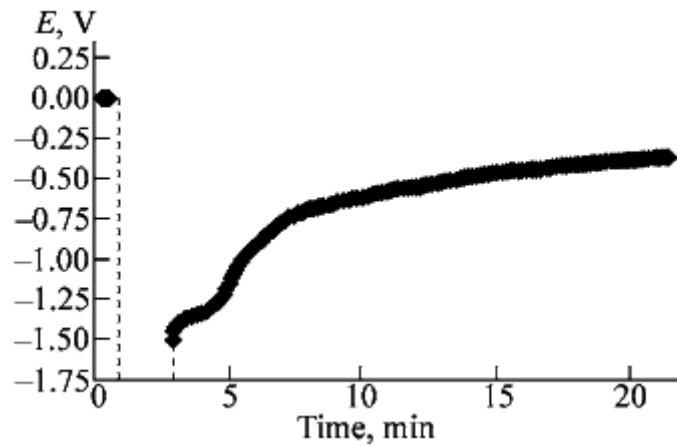


Fig. 3.3 Potential vs. time plot recorded after brief polarization of the tungsten cathode in RTIL. Temperature 302 K. Working electrode tungsten; reference electrode Al³⁺/Al; and counter electrode glassy carbon. RTIL BuEtIm-NTf₂. Concentrations, mol%: AlCl₃ 30 and uranium 2.3. Polarization potential -4.1 V; polarization time 120 s.