

이미다졸리움 계열의 이온성 액체에서 U(VI)의 전기화학적 거동

김익수*, 권수민, 정동용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*niskim@kaeri.re.kr

1. 서론

신 개념의 매체로 주목받고 있는 이온성 액체를 이용하여 고방사성 제염 폐기물 내에 존재하는 핵종들을 분리하기 위한 연구를 진행 중이다[1]. 이온성 액체가 주목을 받고 있는 이유는 수용액이나 전통적인 액체 유기물과 비교할 때 여러 가지 독특한 성질과 장점을 갖고 있기 때문으로, 이온성 액체는 화학반응이나 분리공정, 유기합성 매체, 촉매반응, 각종 전자장치의 전해액, 기타 기능성 액체용매 등에 이용되고 있으며 점차 그 쓰임새를 넓혀가고 있다. 원자력 분야에서는 주로 우라늄을 비롯한 악틴족 원소와 세슘, 스트론튬, 그리고 기타 핵분열 생성물의 추출 및 상호 분리에 이온성 액체를 이용하기 위한 연구들이 수행되고 있으며[2, 3], 후행 핵연료주기 분야의 습식공정과 건식공정에서 기존에 사용 중인 휘발성 유기용매 또는 고온 용융염을 이온성 액체로 대체 사용하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다[4, 5].

본 연구에서는 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)을 이용하여 이온성 액체 내에 존재하는 우라닐 이온의 전해 환원 특성을 조사하고 고방사성 제염폐기물로부터 우라늄을 제거하기 위한 이온성 액체의 활용 가능성을 평가한다. 이온성 액체로는 이미다졸리움 계열의 bmimCl과 bmimTfO, bmimTf₂N 등을 사용하여 온도, 주사 속도, 농도와 같은 변수들이 우라닐 이온의 전해환원에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 본론

2.1 실험

실험에 사용된 시료 및 화학약품은 모두 시약급(AR)의 제품이다. 질산우라닐 ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, UNH)은 Aldrich 제품을 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 이온성 액체 bmimCl은 TCI의 제품을 구입하여 95°C의 온도가 유지되는 진공 오븐에서 3 시간동안 감압 건조하여 이온성 액체 내에 존재하는 수분을 제거한 후 사용하였다.

이온성 액체에서 우라늄 원소의 전해환원특성 실험을 위해서 약 4 g의 bmimCl에 농도 30 ~ 50 mM 이 되도록 UNH를 넣고 용해하여 시료를 준비하였다. 시료가 담긴 vial을 90°C로 유지되는 oil bath에서 3 시간 동안 250 rpm으로 진탕하여 용해시키고, 이를 다시 95°C의 진공 오븐에서 3 시간 이상 건조시킨 후 시료를 전해조 셀에 옮겨 실험하였다. 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 실험의 작업전극으로는 glassy carbon (GC, SA=0.07 cm²)을, 상대전극과 기준전극(quasi-reference electrode)으로는 백금선(Pt wire)을 사용했다. (주)원아테크의 ZIVE SP2를 사용하여 순환 전압전류곡선(Cyclic Voltammogram, CV)을 측정하고 기록하였으며, Smart Manager 프로그램에 의해 전기화학적 특성을 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

100°C의 온도에서 GC 전극을 사용하여 UNH가 포함되지 않은 bmimCl 이온성 액체와 UNH를 혼합한 bmimCl 이온성 액체에 대하여 측정된 순환 전압전류곡선을 Fig. 1에 나타내었다. bmimCl 이온성 액체의 CV인 곡선 (a)에서는 각각 양이온인 bmim⁺의 환원과 음이온인 Cl⁻의 산화와 관련되어 있는 -2.1 V와 0.6 V 사이의 전위차 범위에서는 그

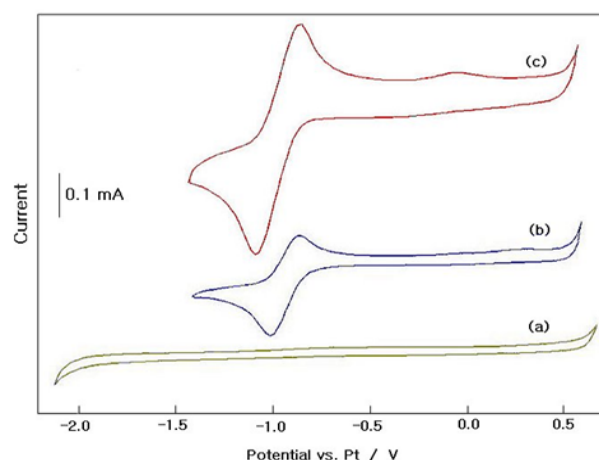


Fig. 1. Cyclic voltammogram of (a) bmimCl; (b) uranyl nitrate in bmimCl at 100 mV/s; (c) uranyl nitrate in bmimCl at 500 mV/s. Temp.=373 K.

밖의 다른 피크는 보이지 않으며, 이는 bmimCl의 전기화학창(electrochemical window)이 약 2.7 V (vs. Pt)인 것을 나타낸다. 50 mM UNH를 혼합한 bmimCl의 CV는 주사속도(scan rate)를 100 mV/s로 하였을 때(곡선 (b))는 -0.8 V에서 환원전류가 흐르기 시작하여 -1.0 V에서 최대전류값을 보이고, -0.88 V에서 산화 피크가 나타난다. 주사속도를 500 mV/s로 크게 하였을 때는 곡선 (c)에서 보는 바와 같이 주사속도가 작을 때와 비교하여 비슷한 값의 피크전위에서 최대전류값이 커지는 것을 볼 수 있다. -0.8 V에서 급격히 변화하는 환원전류는 우라닐이온(U(VI))이 UO_2 (U(IV))로 환원됨에 기인하는 것이다.

온도 100°C에서 GC를 작업전극으로 사용하고 주사속도를 50 ~ 500 mV/s로 하였을 때, bmimCl 이온성 액체에서 우라닐 이온의 산화/환원에 대한 CV를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 주사속도가 증가함에 따라 환원최대전류가 증가하고 환원피크전위는 음전위의 방향으로 이동을 한다. 주사속도가 증가하면 확산층의 확산속도는 일정하지만 전극표면에서의 농도가 더 빠른 속도로 감소하게 되므로 확산층 내의 농도 기울기는 더 커지고 따라서 전류도 더 큰 값을 갖게 된다. 주사속도가 증가함에 따라 환원피크전위 값은 음전위의 방향으로 작아지고 있는 반면에, 산화피크의 전위는 거의 변하지 않고 최대전류 값만 증가한다. 환원피크와 산화피크의 전위 차이는 주사속도의 증가에 따라 167 mV에서 235 mV로 증가하며, 이 값들은 100°C에서 전기화학적 가역반응의 조건인 74 mV보다 큰 값들이다. 또한 환원피크와 산화피크의 평균값 $(E_{pc} + E_{pa})/2$ 는 주사속도에 무관하게

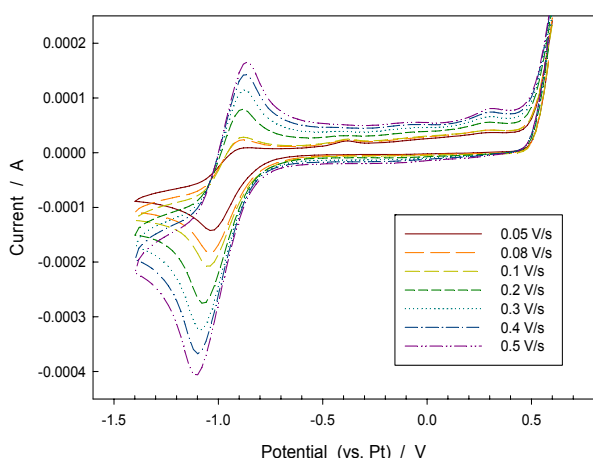


Fig. 2. Cyclic voltammogram of uranyl nitrate in bmimCl at various scan rates.

-0.97 ± 0.01 V로 거의 일정하다. 이러한 결과들은 우라닐 이온(U(VI))의 환원은 bmimCl 내 GC 전극에서 비가역적으로 일어나며, 확산에 의한 물질 전달과 전하전달 속도의 모두에 의해 전해환원 반응속도가 영향을 받는다는 것을 의미한다. 주사속도를 변화하며 측정된 환원 최대전류값으로부터 계산된 확산계수는 온도가 증가함에 따라 증가하며, Arrhenius plot에 의해 구한 활성화에너지는 약 43 kJ/mol이다.

이들 결과를 바탕으로 전해환원(electrodeposition)에 의해 이온성 액체를 이용하여 우라늄 원소를 분리 회수하고자 하는 연구를 계속 수행할 예정이다.

3. 결론

bmimCl 이온성 액체에서 우라닐 이온의 전해환원 특성을 순환 전압전류법을 이용하여 조사하였다. U(VI) 이온이 UO_2 로 환원되는 것으로 추정되는 환원피크가 -1.0 V에서 관측되었다. bmimCl에서 우라닐 이온의 환원은 작업전극에서 2개의 전하전달이 이루어지는 비가역적 전기화학반응을 따르는 것으로 보인다. U(VI)의 환원에 대한 확산계수와 활성화에너지는 각각 $\sim 10^{-7}$ cm²/s와 43 kJ/mol이다.

4. 감사의 글

이 논문은 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력연구개발사업, No.NRF-2012M2A8A5025658, NRF-2012M2B2B1055500).

5. 참고문헌

- [1] 한국방사성폐기물학회, 2015 추계학술논문요약집 (2015) 363-364.
- [2] S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1999) 1201-1202.
- [3] A. E. Visser, R. P. Swatloski, Ind. Eng. Chem. Res. (2000) 39 : 3596-3604.
- [4] A. Rout, et al., J. Radioanal Nucl Chem (2011) 290 : 215-219.
- [5] M. L. Dietz, D. C. Stepinski, Talanta (2008) 78 : 598-603.