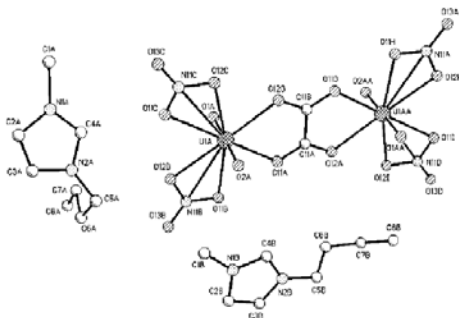


4. RTIL에서의 Dioxouranium(VI) 침전과 소수성 IL에서의 Uranyl Coordination

4.1 RTIL에서의 Dioxouranium(VI)의 침전

상온 이온성 액체가 수용성 매질에서 금속 원소 추출을 위한 용매로 사용될 수 있다는 것은 최근에 밝혀진 바 있다. 이 금속 원소 추출 성질은 현재 사용후핵연료 재처리를 위해 사용되는 용매 추출 공정인 PUREX 공정이 주를 이루고 있는 원자력 산업 분야에서 높은 관심을 받고 있다. 원자력 분야에서는 특히 $[C_2O_4]^{2-}$ 의 oxalate 음이온의 사용이 열불안정성을 지닌 리간드 또는 침전 작용제로 각광을 받고 있다.

전형적인 dimeric dioxouranium(VI)염의 제조 방법에서 uranium(IV) dioxide는 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate($[C_4mim][NO_3]$)에 질산에 의해 70 °C에서 산화되며 용해된다. 생성된 용액은 밝은 황색을 나타내는 dioxouranium(VI) nitrate이며 435 nm UV-vis 스펙트럼으로 dioxouranium(VI)의 존재를 확인 할 수 있다[1]. 그러나 이 황색 분말은 냉각에 의해 반응 매질에 잘 침전되지 않으며[2] 심지어 동일한 반응 조건에서도 상이한 침전 결과가 나타난다. 황색 분말은 ethanenitrile로부터 재결정화되어 그림4.1과 같은 1-butyl-3-methylimidazolium μ_4 -(*O,O',O',O'*-ethane-1,2-dioate)-bis[bis(nitroato-*O,O'*)dioxouranate(VI)](1)임이 단결정 X-ray 회절 분석방법에 의해 확인되었다. 분말 시료를 사용하여 측정된 X-ray 분말 회절 패턴은 결정 구조에 의해 만들어진 이론적 패턴과 동일한 것으로 나타났다.



되었다. 그러나 $(\text{CH}_3)_2^{13}\text{CO}$ 또는 $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 가 존재하는 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ 에서의 uranium(IV) oxide의 질산에 의한 산화에서는 177 ppm에서의 피크가 다른 피크들에 비해 상당히 증가했다. 다른 실험의 결과 아세톤은 UO_2 의 산화 용해 전후에 첨가되는 것으로 나타났다.

Cambridge Structural Database 검색 결과 36개의 uranyl oxalate 복합체가 나타났으며 이 중 26개는 polymeric, 6개는 dimer이고 4개는 monomeric이었다. 6개의 dimeric complex를 검사한 결과 dioxouranium(VI)을 oxalate 음이온과 연결하는 가교 방식은 μ_2 - $[\text{O},\text{O}']$ 과 μ_4 - $[\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}']$ coordination의 두 가지가 존재하는 것으로 나타났다. 6개의 dimer 중에 3가지는 μ_2 - $[\text{O},\text{O}']$ coordination이며 다른 3가지는 그림 4.1과 같은 μ_4 - $[\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}']$ coordination인 $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{NO}_2)_2\text{benzo-15-crown-5}]_2\text{-}[\{(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]$, $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-crown-6})_2\text{-}[\{(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]]$ 와 $[(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2][(\text{UO}_2)_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)_3(i\text{-Me}_2\text{CHNH}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$ 이다.

그림 4.1 물질의 X-ray 분석에서는 단위 셀이 4개의 $[\text{C}_4\text{min}]^+$ 양이온과 두개의 독립적인 $[\{(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ 를 갖고 있는 것으로 나타났다. $[\text{C}_4\text{min}]^+$ 양이온들은 그림 4.2와 같이 내부에 음이온들이 위치할 수 있도록 배치되어있다. ^{13}C NMR 실험은 아세톤이 가장 유력한 oxalate 가료의 이유인 것으로 분석되었으나 다른 유기 불순물에 의한 가능성을 완전히 배제할 수는 없다.

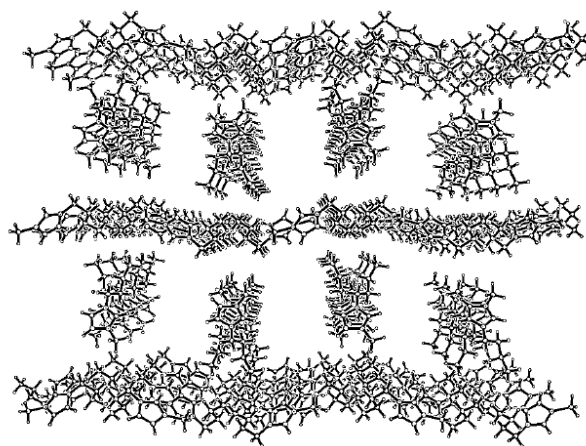


Figure 4.2. Arrangement of $[\text{C}_4\text{min}]^+$ cations in the crystal.

이와 같은 침전 기술을 Ce^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} 와 Fe^{2+} , Mo^{4+} , Re^{2+} , Ru^{2+} , Zr^{4+} 의 산화물에 대한 금속나이트레이트계에 적용하였을 때 침전은 발생하지 않았다. 결과적으로 oxalate 이온 생성을 위한 아세톤의 사용은 dioxouranium(VI)을 그림 4.1의 침전 복합체로 금속물질에서 선택적으로 분리하기 위한 좋은 방법임이 증명되었다.

4.2 소수성 IL에서 Uranly Coordination

이온성 액체(IL, Ionic Liquid)는 유기 용매를 대체하여 많은 적용 분야를 갖고 있는 물질

로 IL이 수용액과 분리될 수 있을 정도로 충분한 소수성 성질을 지니고 있을 때 용질은 수용액상과 IL 상에 상대 용해도에 따라 분배된다. 수용성 금속 이온들은 IL에서의 용해도가 낮으며 [3,4] IL 상에 첨가된 친수성 분자에 의해 배위되거나 회합되었을 때 또는 IL 상으로 양이온을 이동시킬 수 있는 친수성 복합 음이온이 존재할 때 IL 상으로 용해되는 것으로 나타났다.

최근 crown ether ligand와 함께 있는 Sr^{2+} 와 Cs^+ 복합체의 수용액/IL 시스템의 연구에서 금속 이온 복합체의 IL 상으로의 이동은 이와 같은 이온들이 crown ether를 포함하는 분자 용매로 분배되는 메카니즘과 상당히 다르며 더욱 효과적으로 발생하는 것으로 나타났다. Sr^{2+} 의 경우 상 이동 반응은 1-octanol에서 ion-pairing/solvation로부터 IL에서 양이온 교환으로 전환되며 Sr^{2+} -crown ether 복합체의 coordination 환경의 변화를 수반한다.

전통적인 용매를 사용했을 때에 대해 용융염으로 이송된 Cs^+ 와 Sr^{2+} 양의 상대적 증가는 중요하다. 그러나 이와 같은 현상이 금속이온의 coordination 환경의 변화에 의한 일반적인 현상인지는 아직 밝혀지지 않았다. 높은 이온성 성질과 IL의 높은 물의 함량은 적어도 부분적으로는 ion-pairing/solvation에서 양이온 교환으로의 물질전달 메카니즘 변화에 영향을 미친다. 그러나 한편 Cs^+ 와 Sr^{2+} 의 낮은 전하밀도 역시 중요한 요인으로 판단된다.

이 같은 결과를 UO_2^{2+} 에 적용하기 위하여 잘 알려진 소수성 리간드인 CMPO를 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 와 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ IL와 TRUEX 공정에서 사용후핵연료로부터 actinide 분리에 사용되는 dodecane계에서 실험적으로 연구되었다. 각 실험은 0.1 M CMPO와 유기상의 1 M tri(*n*-butyl)phosphate (TBP)에서 수행되었다. TBP는 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 와 복합체를 형성하는 것으로 알려져 있으나 TRUEX 공정에서 높은 농도의 actinide를 포함하기 위한 극성 수용액 매질로 사용된다. TBP는 CMPO-IL 시스템에서 필요하지 않을 수도 있으나 dodecane 시스템과 비교를 위하여 IL계에 첨가되었다. TBP 농도는 우라늄 복합물의 분배 평형을 바꾸지 않기 때문에 TBP는 IL에 추출된 UO_2^{2+} 와 직접적으로 상호작용하지는 않는다.

0.1 M CMPO와 1 M TBP를 갖고 있는 상의 20 mM $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 를 갖고 있는 1 M HNO_3 와의 접촉 이후 스펙트럼 결과 그림 4.3과 같이 dodecane에 있는 uranyl-CMPO 복합체와 IL에 있는 복합체는 다르다는 것이 나타났다. UO_2^{2+} 내부 coordination 환경 변화는 EXAFS에 의해 분석되었으며 Fourier 변화율 통해 그림 4.4와 같은 결과를 얻었으며 결과는 Table 4.1에 정리되었다. Dodecane 시료와 대조적으로 IL의 U-CMPO 복합체의 EXAFS 결과 단일 U-O bond 거리가 $2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 로 측정되었다. Axial uranyl oxygen 거리는 변화하지 않았다. 동시에 U과 coordinated된 산소 원소들은 dodecane에서 6이었으나 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 와 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 에서는 4~4.5로 감소하였다.

Sr^{2+} 와 Cs^+ 의 연구 결과를 종합하면 IL은 전통적인 유기 용매를 사용하는 금속염 복합체의 분리 분야에서 대체 물질이 될 수 있으며 이를 위해서는 IL의 설계와 리간드 시스템의 선정과 같은 분야에 더욱 많은 연구가 진행되어야 한다. 또한 $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ 양이온의 수용액상으로의 이동을 제어하는 것이 필요하다. 이와 같은 양이온 교환을 억제하기 위해서는 더욱

소수성을 나타내는 양이온을 이용하여 IL을 설계해야하며 alkyl chain을 fluorination하면 소수성 증가가 가능할 것으로 예상된다.

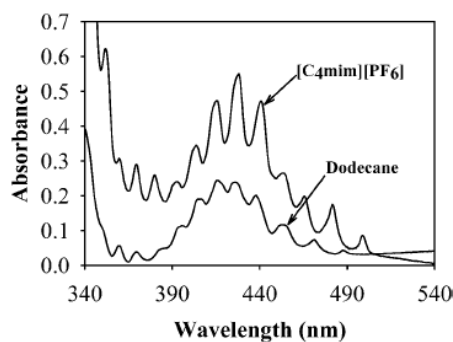


Figure 4.3. Absorption spectra of dodecane and $[C_4mim][PF_6]$ solutions containing 0.1 M CMPO and 1 M TBP, after contact with 20 mM $UO_2-(NO_3)_2$ in 1 M HNO_3 .

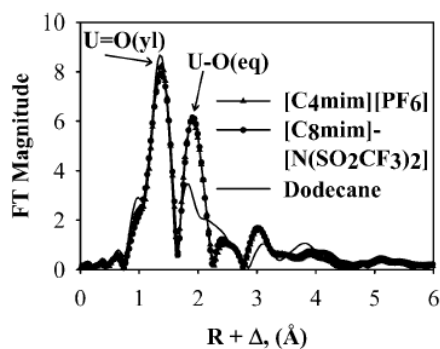


Figure 4.4. Fourier transform magnitude of the k^3 weighted $U L_3$ EXAFS of the UO_2^{2+} complexes in dodecane.

Table 4.1 Results from fitting four shells (dodecane) and two shells (ILs) of the k^3 weighted $U L_3$ edge EXAFS

	CN	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$\Delta E, \text{eV}$
dodecane				
U=O(y1)	2 ^a	1.779(6)	0.0014(3)	9.6
U-O(P) _{eq}	2 ^a	2.38(2)	0.0040(15)	(2.1)
U-O(N) _{eq}	4 ^a	2.53(2)	0.0038(16)	
U-N	2 ^a	2.97(3)	0.0029(15)	
$[C_4mim][PF_6]$				
U=O(y1)	2 ^a	1.785(9)	0.0017(5)	9.3
U-O _{eq}	4.6(5)	2.40(1)	0.0038(15)	(1.7)
$[C_8mim][N(SO_2CF_3)_2]$				
U=O(y1)	2 ^a	1.784(7)	0.0019(7)	9.4
U-O _{eq}	4.1(5)	2.40(1)	0.0029(17)	(2.1)

^a Fixed parameter.

참고문헌

1. F. weigel, In The Chemistry of the Actinide Elements; J.J. Katz, G.T. Seabor, L.R. Morss Eds., Chapman and Hall, Bristol, UK (1986).
2. M. Fields, R.C. Thied, K.R. Seddon, W.R. Pitner, D.W. Rooney, World Patent WO9914160 (1999).
3. A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 3596.
4. A.E. Visser, R.P. Swatloski, S.T. Griffin, D.H. Hartman, R.D. Rogers, Sep. Sci. Technol. 36 (2001) 785.