

## 라만 분광학을 이용한 탄산염 메질 내 우라늄 화학종 규명

정의창, 김광욱, 이근영, 조혜륜, 차완식, 정동용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

ecjung@kaeri.re.kr

### 1. 서론

최근 들어 사용후핵연료에서 우라늄만을 선택적으로 추출하는 공정 [1-3], 핵연료를 제조할 때 우라늄의 순도를 높일 수 있는 공정 [4] 등에 과산화수소( $H_2O_2$ )를 포함하고 있는 탄산염(carbonate) 용액을 이용하는 기술이 제안되었다.

우라늄은 과산화수소를 포함하고 있는 탄산염 용액에서 선택적으로 용해되어 다양한 착물(complex)을 형성한다. 대표적인 착물로는  $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$  (uranyl peroxy-carbonate)를 꼽을 수 있다. 과산화수소는 물과 산소로 쉽게 분해되고, 과산화물(peroxide,  $O_2^{2-}$ )은 안정하지 않은 상태로 주변 환경의 변화에 따라 민감하게 변화하므로  $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$ 는 또 다른 안정한 화학종인  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  (uranyl tris-carbonate) 착물을 형성한다.

현재까지는 과산화수소를 포함하고 있는 탄산염 용액 내에서의 우라늄 착물을 정확하게 규명하고, 그 거동을 이해하기 위해 고감도의 레이저 분광기술을 이용한 사례가 많지 않다.

이 논문에서는 라만산란(Raman scattering) 및 흡수 분광학을 이용하여 탄산염 용액에서의 우라늄 착물 화학종을 확인한 결과를 보고한다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

514.5 nm 파장의  $Ar^+$  레이저빔을 광원으로 사용하였다. 광학 현미경(optical microscope, Olympus, model BX43)을 라만산란 실험에 이용할 수 있도록 개조하였다. 배율이 10 배인 대물렌즈를 이용하여 레이저빔을 집속시켰다. 외경 3.3 mm, 내경 1.6 mm, 길이 100 mm인 석영 모세관에 액체 시료를 0.2 ml 주입하고, 후방 산란되는 산란광을 코어 직경이 0.4 mm인 광섬유에 집속시켰다. 광섬유를 초점거리가 500 mm인 분광기(Andor, model SR-500-B1)의 입구 슬릿에 연결시켰고, 분광기의 출구에는 1024 x 128 픽셀의 CCD 검출기

(Andor, model DV401A-BV)를 장착하여 라만 스펙트럼을 기록하였다. 배경잡음을 줄이기 위해 CCD 검출기를 영하 40도로 냉각시켰고, 각 픽셀에서 10초 동안 신호를 받은 후, 50회 누적된 스펙트럼을 기록하였다.

흡수 스펙트럼을 측정하기 위해서는 자외선-가시광선 파장 영역의 분광광도계(spectrophotometer, Varian, model Cary 3E)를 이용하였다.

#### 2.2 결과 및 논의

실험에 이용한 다양한 시료에서 측정된 대표적인 라만산란 스펙트럼을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 (a)-(d) 시료의 성분과 pH 값은 각각 (a) 0.1 M  $NaClO_4$ , (b) 0.01 M  $UO_2(ClO_4)_2$  + 0.1 M  $HClO_4$  (pH 1), (c) 0.01 M  $UO_2(ClO_4)_2$  + 0.5 M  $Na_2CO_3$  (pH 10.3), (d) 0.07 M  $UO_2$  + 0.5 M  $Na_2CO_3$  + 1 M  $H_2O_2$  (pH 11.6)이다. 그림 1에서 영문자 A ( $871.8\text{ cm}^{-1}$ ), B ( $816.0\text{ cm}^{-1}$ ), C ( $816.0\text{ cm}^{-1}$ )는 각 시료 내에 대표적으로 존재할 수 있는 우라늄 화학종에 해당하는 라만 피크를 의미하며, 각각  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ,  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  화학종에 해당된다.

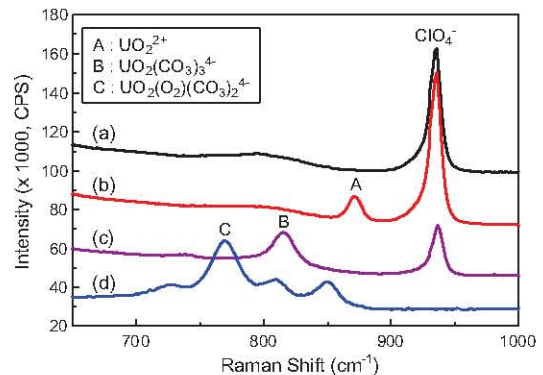


Fig. 1. Comparison of the measured Raman spectra for  $UO_2^{2+}$  (peak A),  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  (peak B), and  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  (peak C), showing peak position changes for each chemical species.

그림 1에서 pH값이 11.6인 (d) 시료를 pH 9.05 로 낮춘 조건에서 측정된 라만 스펙트럼을 그림

2(e)에 나타내었다. 화살표로 나타낸 것과 같이 pH가 낮은 조건에서는  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  화학종에 해당하는 B 피크가 급격히 증가하는 반면에  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  화학종에 해당하는 C 피크는 거의 사라진다. 그림 (e)에서 영문자 D, E로 표시한 피크들은 pH 값의 변화에 큰 영향을 받지 않고 안정하게 유지됨을 볼 수 있다.  $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$  착물은  $x/y=1/2, 2/1, 3/0$ 으로 구성되는 세 종류의 화학종으로 구분될 수 있으므로 이 화학종들과 연관된 피크들로 해석할 수 있으나 피크 D, E에 해당하는 화학종을 확인하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

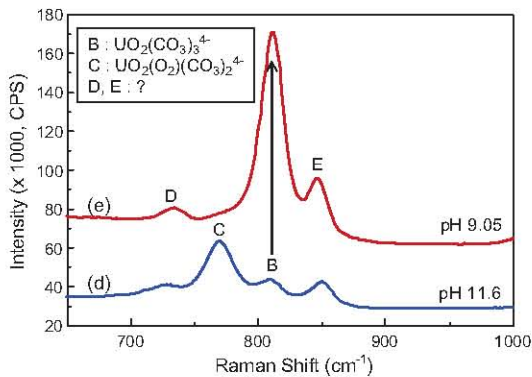


Fig. 2. pH-dependent Raman spectra for  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  (peak B), and  $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{4-}$  (peak C).

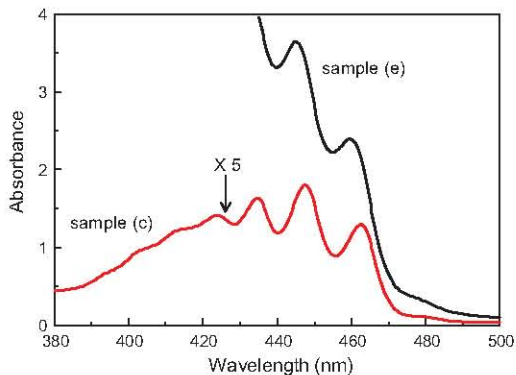


Fig. 3.  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  absorption spectra for sample (c) and sample (e).

그림 3에는 그림 1, 2에서 나타낸 시료 (c) ( $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  화학종만 존재)와 시료 (e)의 흡수 스펙트럼을 비교하였다. 시료 (c)에서는 잘 알려진  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  흡수 스펙트럼을 볼 수 있고, 시료 (e)에서는 480 nm 보다 짧은 파장 영역에서 과산화수소로 인한 매우 강한 흡수 스펙트럼에  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  흡수 피크가 섞여있는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 그림 2에서 보인 것과 같이

pH 변화에 따라  $UO_2(O_2)(CO_3)_2^{4-}$  화학종에 해당하는 C 피크가 사라지고,  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  화학종에 해당하는 B 피크가 급격히 증가하는 결과와 일치한다.

$UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$  착물 외에도 우라늄 가수분해 착물 등의 화학종들 또한 라만 스펙트라에 영향을 줄 수도 있으므로 시간분해 레이저 유도 형광 분광학 [5] 등의 레이저 분광기술을 이용하여 화학종을 확인한 추가적인 연구 결과에 대해 논의할 것이다.

### 3. 결론

라만 분광학을 이용하여 과산화수소를 포함하고 있는 탄산염 용액에 존재할 수 있는 우라늄 착물 화학종을 규명하였다. 대표적인 착물로서  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ,  $UO_2(O_2)_x(CO_3)_y^{2-2x-2y}$  화학종의 라만 피크를 확인하였다. 용액의 pH 변화에 따른 라만 스펙트라의 변화를 관측하였고, 이 결과를 흡수 스펙트라의 변화와 비교한 결과를 논의한다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] K-W. Kim, J-T. Hyun, E-H. Lee, G-I. Park, K-W. Lee, M-J. Yoo, K-C. Song, J-K. Moon, J. Nucl. Mater. Vol. 418, pp. 93, 2011
- [2] D-Y. Chung, H-S. Seo, J-W. Lee, H-B. Yang, E-H. Lee, K-W. Kim, J. Radioanal Nucl. Chem. Vol. 284, pp. 123, 2010
- [3] G.S. Goff, L.F. Brodnax, M.R. Cisneros, S.M. Peper, S.E. Field, B.L. Scott, W.H. Runde, Inorg. Chem. Vol. 47, pp. 1984, 2008
- [4] K-W. Kim, J-T. Hyun, E-H. Lee, G-I. Park, K-W. Lee, M.J. Yoo, K-C. Song, J-K. Moon, J. Nucl. Mater. Vol. 418, pp. 93, 2011
- [5] 정의창, 조혜륜, 박경균, 방사성폐기물학회지, Vol. 7(3), pp. 133, 2009