



유연소재 내 수소동위원소 확산 기작 규명



오현철

경상국립대학교 부교수

- (독)막스플랑크연구소 재료화학 박사
- 前 한국과학기술기획평가원 부연구위원
- 前 국립 경남과학기술대학교 부교수
- 現 경상국립대학교 부교수

연구개발 배경

수소동위원소(수소, 중수소, 삼중수소)를 혼합 물로부터 효율적으로 분리하는 일이 현대 분리 기술의 중요한 도전 과제로 꼽히고 있다. 수소와 중수소의 크기나 모양 물리·화학적 성질이 매우 비슷해 분리하기가 어렵기 때문이다. 이러한 수소동위원소 분리 기술이 적용되는 원자력 분야는 크게 두 가지로 핵융합 발전소와 중수를 사용하는 원자력발전소(중수로)이다. 핵융합 발전에서는 핵융합에 사용되는 원료로 중수소와 삼중수소가 있으며, 융합로 안에서 중수소와 삼중수소가 반응하고 난 이후 잔여 원료(unburned fuel)는 재포집 후 분리하여 재사용하여야 한다. 이러한 재포집 후 재사용을 위하여 동위원소 분리시스템(ISS, Isotope Separation System)을 가동하고 있으며, 분리 원리는 극저온 증류법을 이용하고 있다.

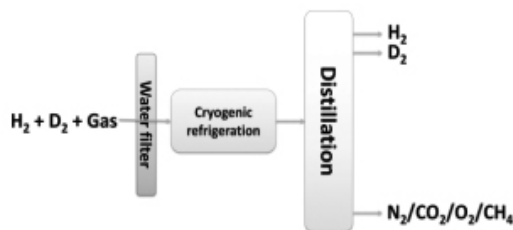
중수를 사용하는 원자력발전소(중수로)의 경우, 캔두형(CANDU) 원자로라고도 하는 중수로형 원자력발전소는 국내 월성 1~4호기와 캐나다에서만 운영 중이다. 이러한 캔두형 원자로는 삼중수소가 부산물로 다량 배출되고 있다. 중수로형 원자력발전소는 냉각재 및 감속재로 중수(D_2O)를 사용하며, 이러한 중수는 원자로 운전 중 중성자와 결합하여 삼중수소화되고, 방사능을 가지게 된다(삼중수소는 12.3년 반감기를 가진 순수베타 방출 핵종으로 가압형 중수로의 경우 가압 경수로보다 기체상 삼중수소 배출량이 10배 이상이다).

따라서 감속재 및 냉각재 계통 내의 중수는 삼중수소를 많이 내포하고 있어, 중수 누설은 삼중수소 누설을 동반하게 되며, 저에너지 베타선을 방출하는 삼중수소가 공기 중에서 증기(습분) 상태로 존재하게 되므로 작업 종사자의 호흡이나 피부를 통하여 체내에 유입될 수 있다.

특히 삼중수소화된 물(HTO)이 증발한 후 공기 중에서 4~5분간 호흡을 통해 인체에 유입되면 98~99% 정도가 인체에 흡수되며, 내부피폭으로 인한 치명적 방사선 장애를 발생하게 된다. 원전에서 발생하는 삼중수소 처리뿐 아니라, 비밀봉 상태(Un-Sealed)에서 삼중수소를 사용하는 실험실에서 삼중수소에 의해 오염된 공기를 정화하는 것이 매우 필요한 상황이다. 현재 중수로 발전소에서는 삼중수소에 의한 내부 피폭에 대한 안전을 가장 중요시 여기고 있기 때문에, 가압 중수로의 경우에만 삼중수소제거설비(TRF, Tritium Removal Facility)를 구축하여 사용하고 있다. 이때 사용되는 제거설비는 극저온 증류법에 의한 삼중수소 분리/포집 방법이다.

수소동위원소 분리를 위한 극저온 증류법의 간단한 개략도가 [그림 1]¹⁾에 나타나 있다. 극저온 증류는 수십 년간 산업용 가스 분리 분야에서 광범위하게 사용되어 왔으며 극저온 및 고압에서 작동하여 서로 다른 비등 온도에 따라 혼합기체를 분리하게 된다. 증류의 기본 원리는 (1) 열 공급에 의한 2상(증기/액체) 시스템을 생성하고, (2) 공존하는 두 상(증기/액체) 사이의 물질 전달을 통해 (3) 이 두 증기/액체 상을 분리하는 것이다. [그림 1]은 극저온 증류에 의한 수소동위원소(H_2/D_2) 분리의 개략도를 보여준다. 다른 모든 가스(N_2 , CO_2 , O_2 , CH_4 등)는 ‘초

저온 냉각 공정’ 또는 ‘증류 공정’을 통해 사전에 제거되어야 한다. 특히, 극저온 분리 장비에서 동결로 인한 막힘을 방지하기 위해 극저온 냉각 공정 전에 가스 혼합물에서 수증기를 필히 제거해야 하며, 이는 추가로 처리 비용의 증가를 가져온다. 무엇보다 수소동위원소 분리를 위해서 초극저온을 유지해야 하며, 이를 위해서는 매우 많은 에너지가 요구되며, 수소와 중수소의 끓는점이 각각 20.3K, 23.7K로서 3K 정도밖에 차이가 나지 않으므로 충분한 분리가 가능하려면 많은 분리 단계를 거쳐야만 한다. 그런데도 최종적인 분리 계수는 매우 낮은 상태이다(24K에서 1.5, 20K에서 3²⁾).



[그림 1] Schematic representation of H_2/D_2 separation by cryogenic distillation¹⁾

이러한 고가의 상업용 분리방식 대신, 다공성 물질을 이용한 수소동위원소 분리 연구가 활발히 진행 중이다. 수소동위원소를 효율적으로 분리하기 위해 다공성 물질의 양자체(Quantum Sieving) 효과, 특히 ‘운동 양자체 효과’를 이용하면 마치 체로 거르듯 무거운 수소동위원소를 효율적으로 분리하고 저장할 수 있다는 것이다.

¹⁾ Oh et. al., Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 4278-4289

²⁾ H. K. Rae, in: Separation of Hydrogen Isotopes, vol. 68, American Chemical Society, 1978, p. 1-26. / P. Kowalczyk, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, S. Furmaniak, J. Phys. Condens. Matter 2009, 21, 144210

운동 양자체 효과는 극저온 환경에서 수소 크기와 유사한 기공이 만들어 내는 양자 효과에 의해 수소(H_2)보다 무거운 수소동위원소(D_2 , T_2)가 더 빠르게 확산되는 현상을 말한다. 이러한 운동 양자체 효과에 의해 보통 온도가 20K(-253℃) 근방의 극저온 조건에서 4옹스트롬($\text{\AA}$, $1\text{\AA}=10$ 억 분의 1cm)보다 작은 기공에서만 그 현상이 명확하게 나타난다. 따라서 극저온 도달을 위하여 고가의 액체 헬륨(He)을 사용해야 했다.

하지만 온도가 올라가면, 나노다공성 물질 내 수소와 더 무거운 수소동위원소의 확산 차이는 점점 줄어들게 되며, 77K(-196℃) 이상에서는 확산 차이가 거의 사라져 분리능이 급격히 저하되는 것으로 알려졌다³⁾. 따라서 액체질소 온도 이상의 고온에서도 수소와 무거운 수소동위원소의 확산 차이를 유지할 수 있는 소재 개발이 필요했다. 이번 연구는 이러한 고온에서도 확산 차이를 유지할 수 있는 소재를 논의할 예정이다. 특히 본 연구를 위해서 무거운 수소로는 중수소만을 사용하였는데 삼중수소의 경우 방사성 물질이라 일반실험실에서는 활용하기 어려우며, 수소와 중수소의 비교실험을 통해 얻은 결과를 삼중수소에 적용할 경우에는 삼중수소가 더 무거워서 일반적으로 더 높은 효율을 보여주기 때문이다. 또한 해당 연구 내용은 독일 Advanced Materials 최신호⁴⁾에 발표된 내용을

요약, 정리한 것임을 밝힌다.

연구개발 내용

이번 연구에서는 운동 양자체 효과를 높이기 위해 외부 자극(압력, 온도 및 게스트 분자 등)으로 나노 기공 구조를 유연하게 바꿀 수 있는 플렉서블 금속-유기 골격체(flexible metal-organic framework), MIL-53(Al)을 선택했다. 일반적으로 MIL-53(Al)은 수소 기체에 노출되면 작은 기공(0.26nm)에서 과도기적인 상태를 거쳐 큰 기공(0.85nm)으로 변한다.

이러한 ‘호흡(breathing) 현상’은 기공 입구부터 중심부로 진행된다고 알려졌다. 이때 MIL-53(Al)은 호흡 현상을 따라 중수소 분리에 적합한 기공 크기(0.3~0.34nm)를 연속적⁵⁾으로 생성해 높은 중수소 선택도를 가질 수 있다. 이와 동시에 많은 양의 중수소를 외부 자극에 의해 커진 기공 안에 저장할 수 있어 분리 효과를 극대화할 수 있다. 이러한 MIL-53(Al)은 1차 호흡 효과만 있다고 알려졌으나, 최근 이러한 플렉서블 MIL-53에서 중수소에서 선택적으로 반응하는 2차 호흡 효과가 25K 이하에서 존재함을 발견하였다⁶⁾. 하지만 미시적 관점에서 명확한 확산 메커니즘을 증명하지 못하고 있었다.

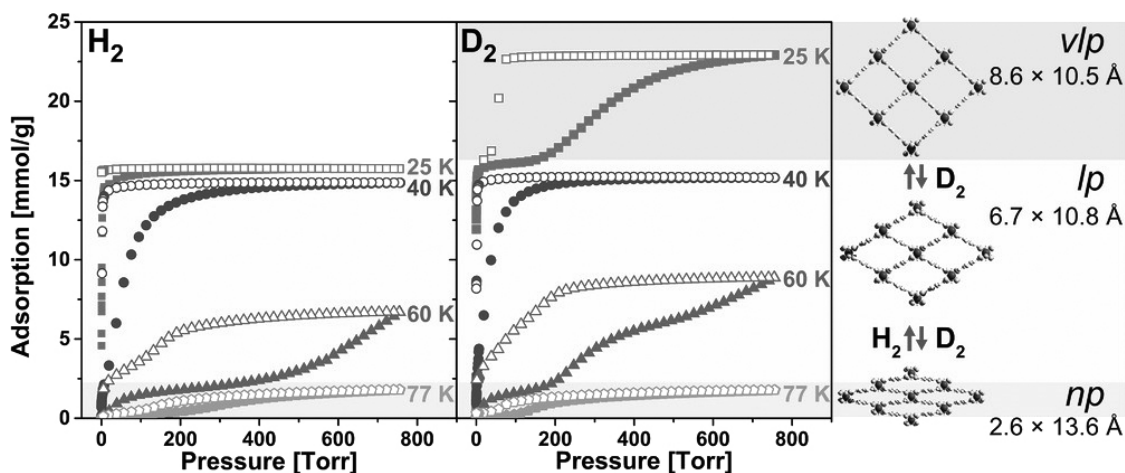
MIL-53(Al)의 흡착 등은 곡선은 [그림 2]에 잘

3) T. X. Nguyen, H. Jobic, S. K. Bhatia, Phys. Rev. Lett. 2010, 105, 085901.

4) M. Jung, et. al., "Elucidation of Diffusivity of Hydrogen Isotopes in Flexible MOFs by Quasi-Elastic Neutron Scattering" (2021) <https://doi.org/10.1002/adma.202007412>

5) J. Y. Kim, L. Zhang, R. Balderas-Xicohtencatl, J. Park, M. Hirscher, H. R. Moon, H. Oh, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 17743.

6) J. Y. Kim, J. Park, J. Ha, M. Jung, D. Wallacher, A. Franz, R. Balderas-Xicohtencatl, M. Hirscher, S. G. Kang, I. Oh, H. R. Moon, H. Oh, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 13278.



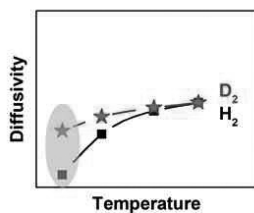
[그림 2] MIL-53(Al)의 수소와 중수소의 흡착 등온선. 25K, 40K, 60K, 77K 온도대를 측정하였으며, 25K 이하 중수소에서만 기공 크기가 더 확장되는 2nd Breathing 효과가 나타나고 있다.⁴⁾

나타나 있다. MIL-53(Al)에서의 수소 최대 흡착은 약 16mmol/g이며, 중수소의 경우 1차 호흡까지는 수소와 유사하게 약 16mmol/g 정도이나, 2차 호흡이 발생하면 흡착량이 약 30~40% 이상 증가하여 22mmol/g에 도달하게 된다. 이렇듯, 2차 호흡의 경우 중수소에 의해서만 반응하여 흡착하게 되므로 이러한 2차 호흡을 이용하면 효율적으로 수소동위원소를 분리할 수 있을 것으로 예상된다. 좀 더 효율적인 수소동위원소 분리 분석을 위해서는 2차 호흡에서의 확산 메커니즘의 분석이 필수적이다.

이러한 플렉서블 금속 유기 골격체 내 수소동위원소의 동역학적 거동 확인을 위해 다양한 온도 및 압력 조건에서 준탄성 중성자 산란(QENS, Quasi-Elastic Neutron Scattering⁷⁾)을 측정하여 각 동위원소의 확산 속도를 계산

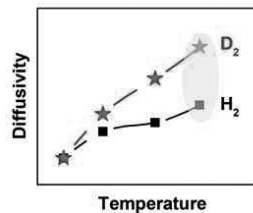
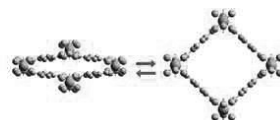
Rigid Materials

Carbon Molecular sieve



Flexible MOFs

MIL-53(Al)



[그림 3] 단단한 구조 및 유연한 구조에서의 수소동위원소 확산계수 비교⁴⁾

했다. 비교 대상으로는 구조가 유연하지 않은 (rigid한) 탄소 기반 다공성 물질을 이용하였다. 구조가 유연하지 않은(rigid한) 탄소 기반 다공성 물질의 경우, 77K(-196℃)에서 단단(rigid)한 나노다공성물질에서의 수소와 중수소의 확

⁷⁾ 준 탄성 중성자 산란(QENS)은 산란된 입자의 입사 에너지에보다 에너지 전달이 작은 비탄성 중성자 산란에 대한 limiting case를 나타낸다.

산 차이는 거의 존재하지 않았으나, 플렉서블 금속-유기 골격체 안에서는 확산 차이가 3배 증가하는 효과를 세계 최초로 규명했다. 특히 주입 기체양이 18mmol/g 이상으로 많아지면 동위원소 간 확산 차이가 고온으로 올라갈수록 (3배 이상) 커지는 것을 발견하였다.

그 결과 수소와 중수소의 확산 차이가 고온에서도 극대화된 사실을 보고한 중요한 사례였다. 이를 통해 보통 운동 양자체 효과가 미미하다고 알려진 온도인 77K 이상에서도 운동 양자체 효과가 크게 나타날 수 있다는 것을 실험적으로 증명하였다[그림 3]. 이번 연구는 플렉서블 금속-유기 골격체의 구조적 유연성을 이용해 수소동위원소 분리의 기원을 보고한 첫 연구이다. 작은 기공에서 큰 기공으로 바뀌는 호흡 현상에 의해 나타난 연구 결과이며, 지금까지 발표된 운동 양자체 효과를 이용한 중수소 분리 연구 중 처음으로 유연 구조 물질 내 수소동위원소 확산 메커니즘을 보고한 연구이다.

해당 기술 활용 계획 및 방안

수소동위원소 혼합물로부터 분리하기 어려운 중수소를 유연 금속-유기 골격체를 통해 고온에서 분리할 수 있음을 증명하였다. 또한, 수소동위원소 분리 공정의 작동 온도를 높여줌으로써

좀 더 효율적인 분리가 가능함을 시사하고 있다. 유연한 금속-유기 골격체를 이용하는 전략은 다른 가벼운 동위원소(산소, 헬륨 등)나 유사크기의 가스 혼합물(메탄/질소)을 분리하는 데도 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 무엇보다 상대적으로 고온에서 분리할 수 있는 다공성 물질의 지능형 설계에 실마리가 될 것으로 기대된다. 이는 1L당 500원 정도 하는 액체질소를 활용하게 되므로 1L당 3~5만 원 이상으로 전량 수입하여 수입 의존도가 높은 액체헬륨을 대체할 수 있어 효율적 수소동위원소 분리가 가능함을 보여주는 연구이다.

또한 핵융합로 연료 분리 및 반도체에 적용되는 특수가스에 해당 기술이 적용될 것으로 기대된다. 특히, 경제성이 낮은 삼중수소 처리 기술의 대안으로 실증 실험이 추가로 진행되어야 하겠지만 액상의 방사성 오염수를 정화할 수 있는 동위원소 분리 기술의 실마리가 될 것으로 기대된다. 현재까지 개발된 원자력발전소 오염수 내 삼중수소 처리(분리/포집) 기술은 경제성이 낮아 일본은 삼중수소가 포함된 오염수를 희석하여 바다로 방류하는 것을 계획하고 있다. 이러한 상황에서 일본 후쿠시마 원전에서 발생하는 방사성 오염수의 잔류 삼중수소(반감기 12.4년)를 경제성 있게 추출할 수 있게 되기를 기대하고 있다. **KIIF**