

LiCl-KCl 고온용융염에서 란탄족이온의 Self-Reduction 거동

조영환, 박용준, 임희정, 송규석
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
yhcho@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후 핵연료에서 란탄족원소는 우라늄의 핵분열과정에서 발생된다. 용융염기반의 사용후핵연료 관리 차세대 공정에서 란탄족원소의 전기.화학적거동에 대한 체계적인 이해가 필요하다. 이를 위해 다양한 전기화학적, 분광학적 연구가 이루어지고 있다. UV-VIS 분광법은 용융염매질에서 란탄족이온의 화학적거동을 효과적으로 측정할 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 실시간 UV-VIS 분광법을 적용하여 여러 란탄족이온의 산화-환원종의 분광학적 특성을 규명하였고, 이를 통해 Eu(III), Sm(III), Yb(III) 이온의 Self-Reduction 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

본 연구실험은 불활성 Ar 기체로 채워진 Glove-Box 조건에서 수행하였다. Glove-Box 와 일체형 Furnace 를 제작하였고, Quartz cell 반응용기에 란탄족이온을 함유하는 LiCl-KCl 을 녹여서 UV-VIS 스펙트럼을 측정하였다. 분광기는 광섬유다발을 통해 빛을 유도하여 반응cell 에 입사시키고, 통과하여 나온 빛을 다시 모아 광섬유를 통해 분광검출기로 보내 스펙트럼을 얻었다. 2가 란탄족이온의 흡광은 UV 영역에서도 일어나기 때문에 광섬유 및 윈도우창은 Quartz 재질을 사용해야 한다. 그림 1은 본 연구에 사용된 Glove-Box 일체형 반응기.분광기를 나타낸다

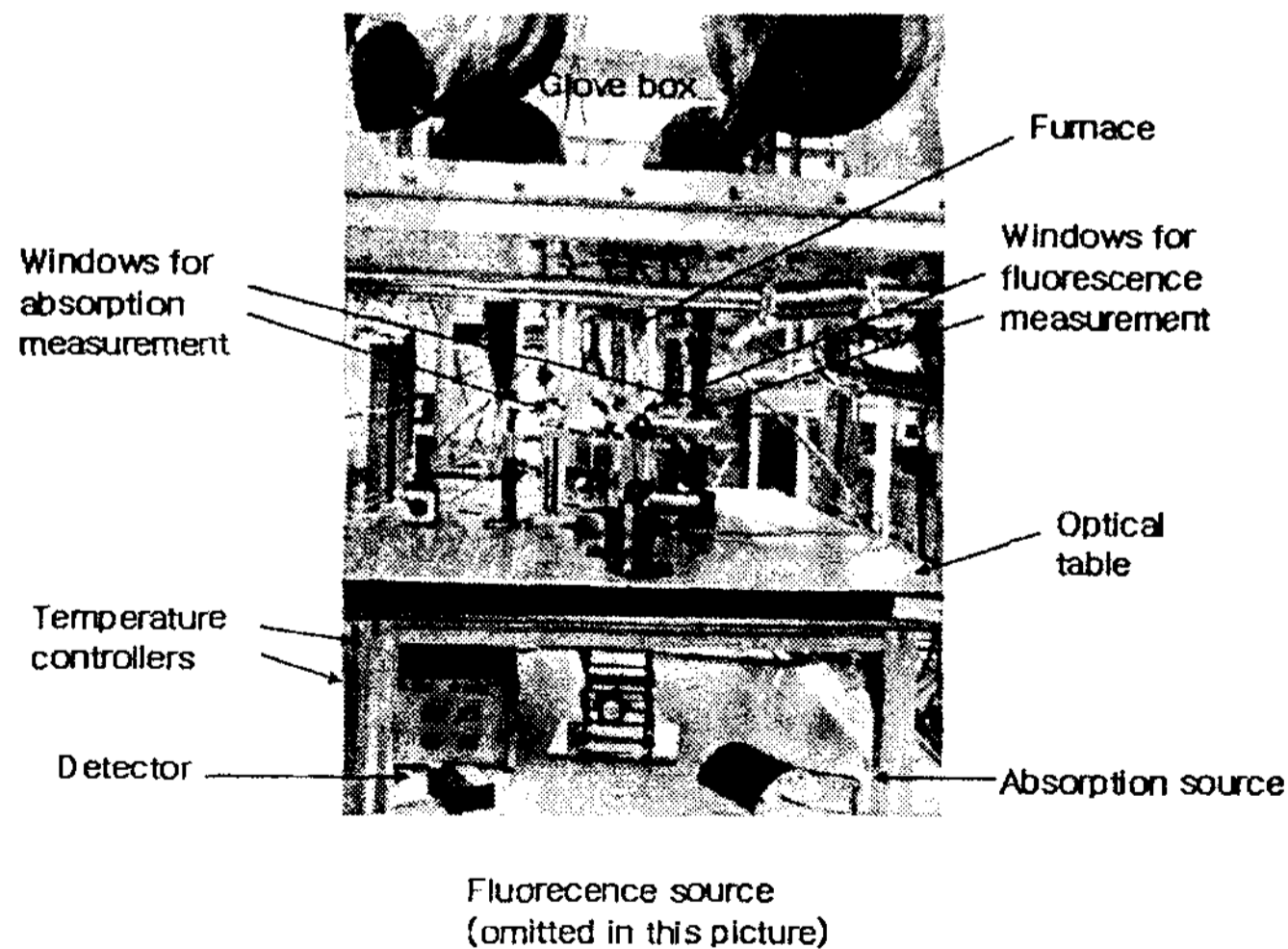


Fig 1. 고온 용융염내 란탄족이온 거동 및 분광측정 시스템

란탄족의 흡광은 전자궤도 외곽의 4f-4f 전이에 의해 일어난다. 그런데 f-f 전이는 양자역학적으로 선택규칙에 의해 금지된 전이이기 때문에 흡수띠의 세기가 매우 낮아 측정이 어렵다. 또 다른 전이는 4f 궤도 전자가 바로 위의 5d 궤도로 전이하는 f-d 전이인데 이는 양자역학적으로 허용된 전이이므로 흡수띠의 관측이 용이하다. 단점은 흡수가 일어나는 에너지영역이 UV 영역에서 더 에너지

가 높은 진공 UV영역에 걸쳐 일어나기 때문에 일반 UV-VIS 분광계로는 단파장영역에서 한계가 있을 수 있다는 점이다.

본 연구결과 Eu(II), Sm(II), Yb(II) 전이에 의한 흡수스펙트럼을 얻을 수 있었다. 흥미로운 것은 출발물질을 각각 Eu(III), Sm(III), Yb(III) 을 사용하였음에도 불구하고 2가 환원종의 흡수스펙트럼이 관측된다는 점이다. 이는 이들이 고온, 불활성환경하에서 3가에서 2가로 스스로 환원됨을 의미한다. 정량적 환원반응율과 그에 대한 설명은 계속 규명되어야 할 과제이다.

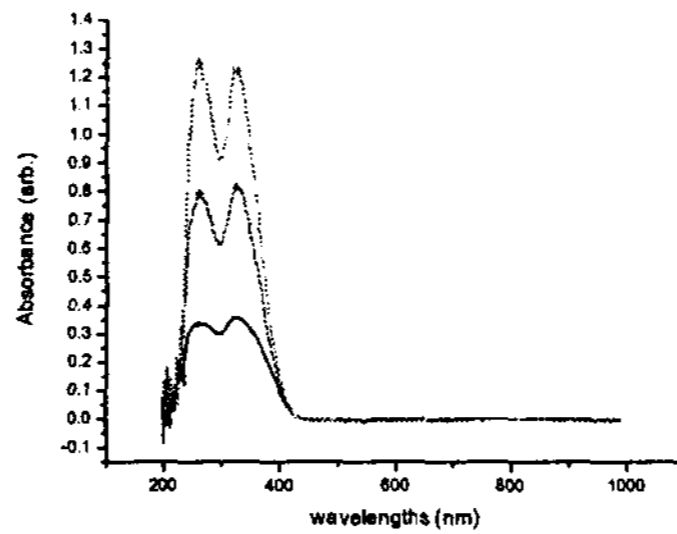


그림 2. LiCl-KCl 용융염(450 °C)에서 농도에 따른 Eu(II)의 흡수스펙트럼

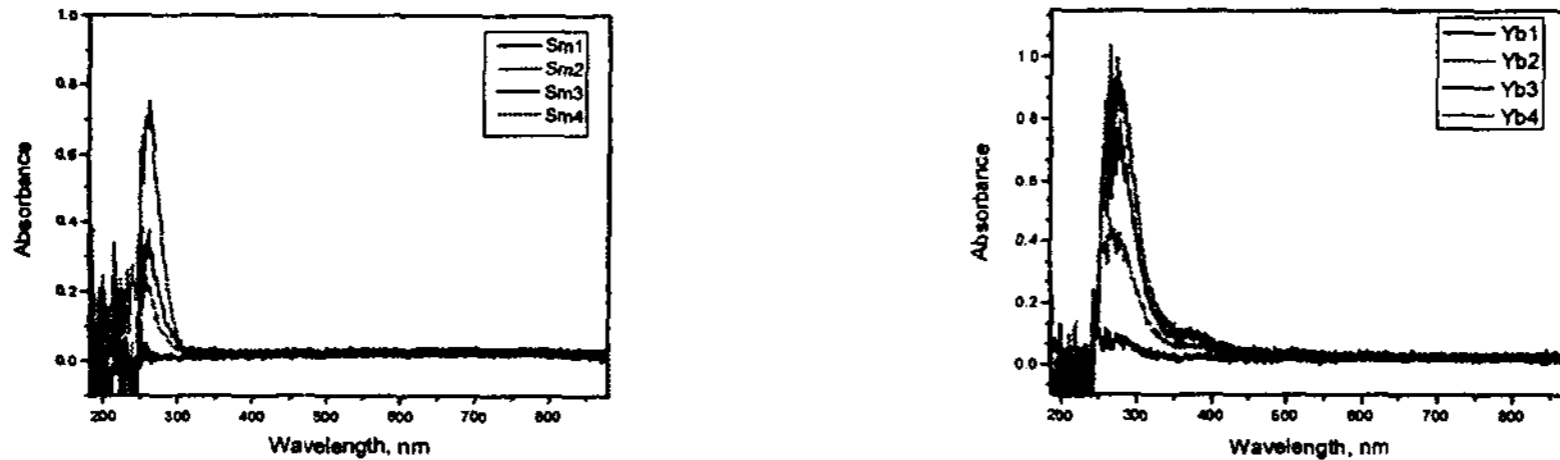


그림 3. LiCl-KCl 용융염(450 °C)에서 농도에 따른 Sm(II), Yb(II)의 흡수스펙트럼

3. 결론

고온 용융염매질에서 Eu(II), Sm(II), Yb(II) 전이에 의한 흡수스펙트럼을 얻었다. 이들 란타늄 이온은 고온, 불활성 환경하에 3가에서 2가로 스스로 환원특성을 가짐을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J.C. Krupa, "High-energy optical absorption in f-compounds", J. Solid State Chem. 178, 483 (2005)
- [2] L.V. Pieterse, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, "4fⁿ4fⁿ⁻¹5d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory", Phys. Rev. B65, 045113 (2002)