

LiCl-KCl 고온 용융염매질에서 Np(III/IV)-Nd(III) 이온 이성분계의 전자흡광스펙트럼 특성연구

조영환, 김대현, 배상은, 오승용, 김종윤, 송규석
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111
 yhcho@kaeri.re.kr

1. 서론

고온용융염 매질에서 악티나이드원소의 전기-분광 화학적특성연구는 사용후핵연료 차세대 관리공정으로 주목받고 있는 파이로공정(Pyroprocessing)에서 중요하다. Np은 우라늄핵연료의 연소과정에서 생성되어 사용후핵연료에 존재한다. Nd 이온은 대표적 핵분열생성물이다. 고온 용융염매질에서 악티나이드와 란타늄 이온이 공존할 경우 이온상호간의 화학적 상호작용 여부를 밝히는 것은 중요 관심사였지만, 실험적 측정이 쉽지 않아, 연구결과가 보고된 사례가 거의 없다. 전자흡수 분광스펙트럼은 이온의 산화상태 및 화학 반응에 대한 기본적인 정보를 제공한다. 본 연구에서는 450 °C에서 LiCl-KCl 공융(eutectic) 용융염 매질에서 Np(III)/Np(IV) 및 Nd(III)이 공존하는 이성분 계에서 전자흡수 스펙트럼을 측정함으로써 Np 및 Nd 이온의 산화상태 및 산화환원반응을 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 장치

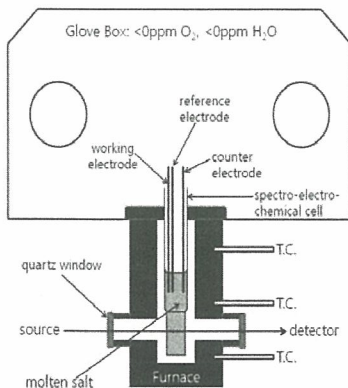


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for spectro-electrochemical measurement in high temperature molten salt media.

본 실험에는 전기화학적 전위를 조절함으로써 산화상태를 조절하면서 분광스펙트럼의 변화를 관찰 할 수 있도록 자체 설계한 글러브박스 일체형 전기화학적/분광학 실시간 동시측정 시스템을 제작하여 사용하였다. (Fig. 1.)

2.2 실험

LiCl-KCl 용융염 등 사용한 시약은 Sigma Aldrich 사에서 고순도의 시약을 구입하여 전처리 없이 사용하였다. 고온용융염매질에서 Np 이온의 흡광연구를 위한 출발물질을 얻기 위해 영국 National Physical Laboratory에서 구입한 NpCl_4 표준선원을 9 M HCl 용액에 녹여 정제한 후 불활성환경에서 NpCl_4 분말을 제조하여 흡광 실험에 사용하였다. 전기화학적 전위를 조절함으로써 이온의 산화수를 조절하였다. 구체적인 실험방법은 참고문헌에 기술하였다[1,2].

3. 결과 및 토의

NpCl_4 분말을 만드는 과정에서 산소와 접촉하여 일부는 NpO_x 산화물로 존재한다. 이를 제거하기 위해 사전에 전기화학적으로 염산화 분위기를 만들어 주면 Np^{4+} 로 변환됨을 분광스펙트럼 모니터링으로 확인 할 수 있었다. +1.1 V의 전위를 가하여 Np(IV)로 산화시키며 스펙트럼을 관찰하면서 더 이상 스펙트럼에 변화가 없을 때 까지 산화반응을 유지하였다. 이때 마지막에 측정된 것이 순수한 Np(IV)에 의한 순수한 흡수스펙트럼이다[3]. Np(IV)에 +0.1 V 전위를 걸어주는 방법으로 Np(IV)을 Np(III)로 환원하여 Fig. 2.에 나타내었다.

Nd(III)에 Nd(III)을 가해 줌으로써 Np(III)-Nd(III) 이성분계를 만들고 +1.1 V 전위를 걸어주는 방법으로 이온을 산화하는 과정의 스펙트럼 변화를 Fig. 3.에 나타내었다. 최종 결과는 Np(IV)-Nd(III) 이성분계 전자흡수스펙트럼을 나타낸다.

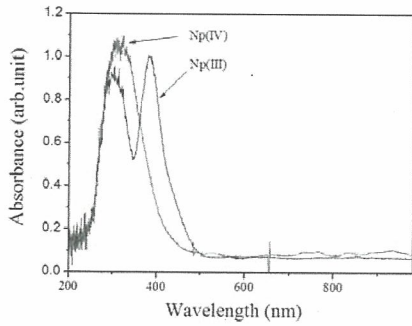


Fig. 2. UV-Vis spectra of Np(III) and Np(IV) ions in a LiCl-KCl melt at 450 °C.

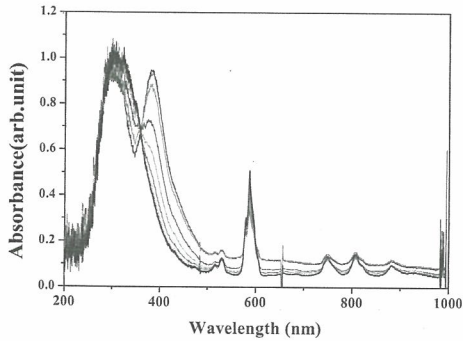


Fig. 3. UV-Vis spectra obtained during the Np(III)/(IV)-Nd(III) redox reaction in a LiCl-KCl melt at 450 °C.

Np(IV) ↔ Np(III) 산화환원반응은 가역반응이며 +3 가에서 +4 가로 산화반응이 더 빠르게 진행되었다. 두 산화상태의 가역적 변환과정을 보여주는 isobestic point 가 ~360 nm 영역에서 관측되었다.

Fig. 3. 에서 Np(III)가 산화되어 전부가 Np(IV)로 변해가는 과정중에 Nd(III)의 영향을 전혀 받지 않았고, 산화반응이 끝난 후 오랜 시간이 경과하여도 스펙트럼의 변화는 없었다. 이로부터 Np(IV)-Nd(III) 이성분계에서도 Np(III)-Nd(III) 간에서처럼 각 이온간 화학적 상호작용이 없는 것으로 확인하였고, 이성분계의 스펙트럼은 각각 단일성분 스펙트럼 기여분의 합으로 해석됨을 보여준다.

Np와는 달리 U(III/IV)-Nd(III) 이성분계는 화학적상호작용이 강하게 나타났다.

4. 결론

LiCl-KCl 고온용융염 매질에서 Np(III)-Nd(III), Np(IV)-Nd(III) 이성분계의 전자흡수 스펙트럼을 측정하였다. 전기화학적방법으로 Np(III)-Nd(III) ↔Np(IV)-Nd(III)간 산화환원 반응을 분광학적으로 측정한 결과 Np 이온의 산화환원 반응이 가역적 반응임을 확인하였고, Nd(III) 이온은 영향을 받지 않았다. Np(III), Np(IV) 이온과 Nd(III) 사이에 화학적 상호작용은 없는 것으로 확인되었다.

5. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

6. 참고문헌

- [1] Y.H. CHO, T.J. Kim, Y.J. Park, H.J. Im, K. Song, J. Luminescence. 130 pp.280, 2010.
- [2] Y. H.Cho, S. E. Bae, Y. J. Park, S. Y. Oh, J. Y. Kim, Kyuseok Song, Microchem. J. 102 pp.18, 2012.
- [3] I.B. Polovov, C.A. Sharrad, I. May, V.A. Volkovich, B.D. Vasin, Z. Naturforsch. 62a pp.745, 2007.