

LiCl-KCl 용융염매질에서 Np(III), Np(IV) 이온의 전자흡광스펙트럼 특성연구

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

1. 서론

고온용융염 매질에서 악티나이드원소의 화학적특성연구는 사용후핵연료 차세대 관리공정으로 주목받고 있는 파이로공정(Pyroprocessing)에서 중요하다. Np은 우라늄핵연료의 연소과정에서 생성되어 사용후핵연료에 존재한다. 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) 이온의 전자흡수 스펙트럼을 측정함으로써 Np 이온의 산화상태 및 산화환원반응을 조사하였다.

2. 본론

2.1 실험 장치

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.)

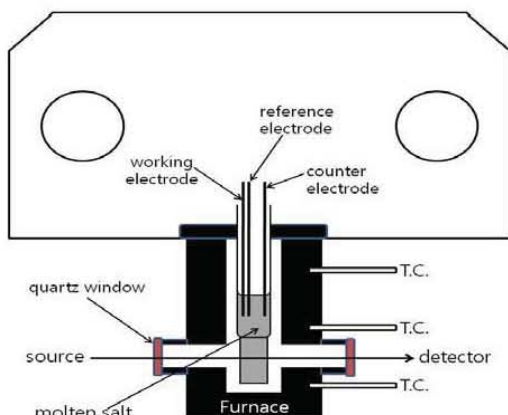


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for spectro-electrochemical measurement in high temperature molten salt media.

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 NpCl₄ 표준선원을 9 M HCl 용액에 녹여 정제한 후 불활성환경에서 NpCl₄ 분말을 제조하여 흡광 실험에 사용하였다. 구체적인 실험방법은 참고문헌참조 [1,2].

3. 결과 및 토의

NpCl₄ 분말을 만드는 과정에서 산소와 접촉하여 일부는 NpO_x 산화물로 존재한다. 이를 제거하기 위해 사전에 전기화학적으로 염소화 분위기를 만들어 주면 Np⁴⁺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 마지막으로 측정한 것이 순수한 Np(IV)에 의한 순수한 흡수스펙트럼이다. 이로부터 깨끗한 Np(IV) 화학종을 만들 수 있었다. 이렇게 제조한 Np(IV)을 +0.1 V 전위를 걸어주는 방법으로 환원하여 Np(III) 화학종을 얻었고 Np(IV) ↔ Np(III) 환원과정의 전자흡수스펙트럼의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 측정결과, 250~450 nm 영역에서 세기가 강하고 선폴이 넓은 전형적인 f-d 전이 현상이 관측되었다. 이는 Np 이온의 5f 궤도 전자가 6d 궤도로 전이할 때 (inter-configurational transition) 일어나는 흡수띠다[2,3,4]. Np 이온의 5f-6d 전이는 양자역학적으로 허용된 전이이므로 미량의 농도임에도 매우 강하게 나타난다.

반면에 500 - 1000 nm 영역의 흡수띠는 5f-5f 내부전자궤도간 (intra-configurational) 전자전이에 의한 것이다. 이 전이는 양자역학적으로 금지된 전이이므로 5f-6d 전이에 비해 매우 약하게 관측되며 농도변화에 대응하는 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

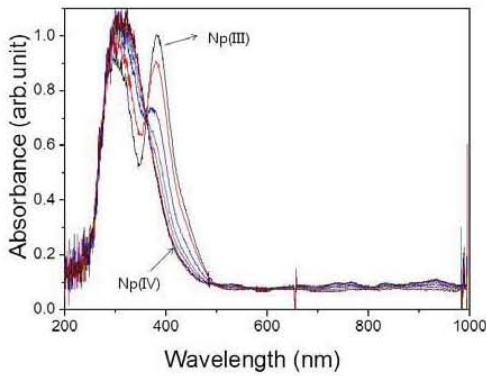


Fig. 2. UV-Vis spectra obtained during the Np(III)/Np(IV) redox reaction in a LiCl-KCl melt at 450 °C.

[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 (2012) pp.18, 2012.
 [3] J. C. Krupa, *J. Alloy and Compd.* 225 pp.1, 1995.
 [4] L. V. Pieterse, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* 65, pp.45113, 2002.

Np(IV) ↔ Np(III) 산화환원반응은 가역반응이며 +3 가에서 +4 가로 산화반응이 더 빠르게 진행되었다. 이는 inert 환경의 고온용융염에서 Np은 +4 상태가 가장 안정함을 나타낸다. 두 산화상태의 가역적 변환과정을 보여주는 isosbestic point 가 ~360 nm 영역에서 관측되었다.

5f⁴ 전자배치를 갖는 Np(III)의 5f-6d 전이에너지나 5f³ 전자배치를 갖는 Np(IV)보다 낮게 장파장쪽으로 이동하여 나타났다. 용융염 매질에서 Np(III), Np(IV)의 5f-6d 전이가 관측.보여진 사례가 없기 때문에 Np 이온 내부의 전자구조 규명에 중요한 단서가 될 것이다.

3. 결론

LiCl-KCl 고온용융염 매질에서 Np(III), Np(IV) 산화상태의 전자흡수 스펙트럼을 측정하였다. 전기화학적방법으로 Np(III)↔Np(IV)간 산화환원 반응을 분광학적으로 측정된 결과 위 산화환원 반응이 가역적 반응임을 확인하였고, inert 고온용융염매질 조건하에서 Np(IV)가 Np(III) 보다 안정함을 확인하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.