

전해정련공정 모니터링 적용을 위한 LiCl-KCl 고온용융염에서 란탄족이온의 4f-5d 전자전이 특성 및 응용

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

1. 서론

사용후 핵연료에서 란탄족원소는 우라늄의 핵분열과정에서 발생된다. 용융염기반의 사용후핵연료 관리 차세대 공정에서 란탄족원소의 전기, 화학적 거동에 대한 체계적인 이해가 필요하다. 이를 위해 다양한 전기화학적, 분광학적 연구가 이루어지고 있다. 전자흡수 분광법은 용융염매질에서 란탄족이온의 화학적 거동을 효과적으로 측정할 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 실시간 UV-VIS 분광법을 고온용융염매질에서의 적용을 위한 제반 실험적 고려사항을 확인하고, 실험장치 고안 및 분광기 구성에 반영하였다. 이를 이용하여 란탄족이온의 산화-환원종의 분광학적 특성을 규명함과 동시에, 전해정련공정내에서 주관심대상이온의 화학적 거동 실시간 모니터링 적용 가능성을 제시하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

란탄족원소의 전자전이에 의한 흡광은 4f 궤도 전자전이에 의해 일어난다. 그런데 4f-4f간 전이는 양자역학적으로 선택규칙에 의해 금지된 전이이기 때문에 흡수띠의 세기가 매우 낮아 측정이 어렵다. 또 다른 전이는 4f 궤도 전자가 바로 위의 5d 궤도로 전이하는 4f-5d 전이인데 이는 양자역학적으로 허용된 전이이므로 흡수띠의 관측이 용이하다. 단점은 흡수가 일어나는 에너지영역이 UV 영역에서 일어나기 때문에 일반 UV-VIS 분광계로는 단파장 영역에서 한계가 있을 수 있다는 점이다. 그러나 이 같은 단점을 극복할 수 있다면 f-d 전이는 높은 민감도와 선택성으로 다른 측정법으로 얻을 수 없는 많은 장점을 제공한다.

본 연구에서는 파이로프로세스의 전해환원(electro-refining) 공정 관점에 있어서 란탄족이온의 화학적 거동 규명 및 반응성 실시간 측정에 초점을 맞추고 전자흡수분광법을 적용하였다. 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 광섬유다발를 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. 그림1은 본 연구에 사용된 Glove-Box 일체형 반응기, 분광기를 나타낸다

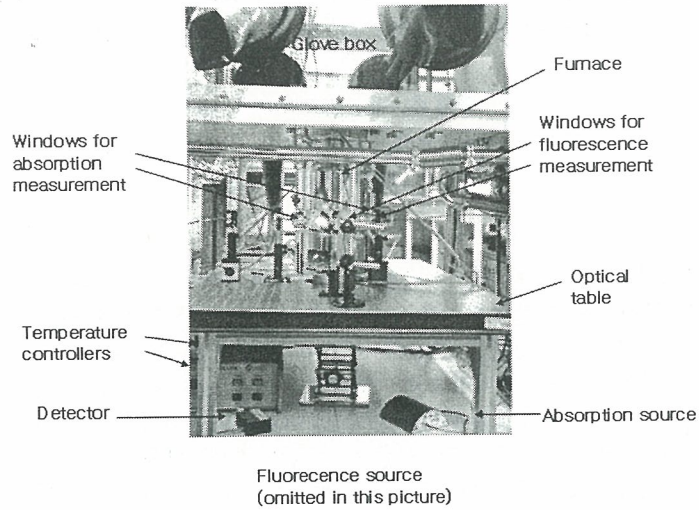


그림1. 고온 용융염내 란탄족이온 거동 및 분광측정 시스템

본 연구결과 Eu(II), Sm(II), Yb(II) 및 Ce(III)와 같은 +2 및 +3가 이온의 4f - 5f 전자전이에 의한 흡수스펙트럼을 얻을 수 있었다. 흥미로운 것은 출발물질을 각각 Eu(III), Sm(III), Yb(III) 을 사용하였음에도 불구하고 2가 환원종의 흡수스펙트럼이 관측된다는 점이다. 이들 이온의 몰흡광계수 $\epsilon > 10^4$ L/cm.mol 로서 측정감도가 매우 높다. 따라서 4f - 5d 전이의 특성 및 단파장쪽 UV분광계의 적절한 조합을 이용할 수 있다면, 고온용융염매질에서 더욱 다양하고 심층적인 특성규명 및 측정이 가능해질 것으로 판단된다.

3. 결론

고온 용융염매질에서 Eu(II), Sm(II), Yb(II) 및 Ce(III) 이온의 4f-5d 전자전이에 의한 흡수스펙트럼을 얻었다. 이들 4f-5d 전자전이를 측정함으로써 고온용융염매질에서 란탄족이온의 거동에 대한 심층적인 정보를 제공할 수 있다.

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. Sovarna, A. Meijerink, "4fⁿ4fⁿ⁻¹5d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory", Phys. Rev. B65, 045113 (2002)