고온 염화알칼리 용융염 매질에서 리간드-금속 전하이동(LMCT)에 의한 전자흡수스펙트럼 연구

조영환*, 김대현, 배상은
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*yhcho@kaeri.re.kr

1. 서론

고온 염화알칼리금속 용융염매질에서의 사용후핵연료 재활용공정인 파이로프로세싱에 대한 관심이 높아지고 있다. 고온 염화알칼리금속 용융염매질에서의 전자흡수분광법은 용존 란탄-악틴족 이온의 산화상태, 농도 및 산화환원반응에 대한 실시간 정보를 제공한다. 고온 용융염매질에서 란탄-악틴 이온의 분광특성을 연구하던 중 ~240 nm 자외선 영역에서 LiCl 용융염 매질에 의한 전자흡수가 일어나는 현상을 관찰하였다. 이에 이 현상이 Cl 이온과 Li 이온간의 전하이동에 의한 광흡수현상임을 제시하고 분자론적 관점에서 그 의미를 설명하고 한다.

2. 실험

고온용융염 매질에서 분광스펙트럼의 변화를 관찰 할 수 있도록 자체 설계한 글러브박스 일체형 분광측정 시스템을 제작하여 사용하였다. 모든 실험은 수분과 산소량이 1 ppm 이하로 유지된 글러브박스 내에서 진행하였다. 전자흡수분광 측정은 광섬유 다발을 이용하여 빛을 유도하였다. 상세한 실험내용은 기 발표된 논문의 기술된 내용과 동일하다 [1].

3. 결과 및 토의

3.1 LiCl-KCl 용융염 매질에서 LMCT 스펙트럼

Fig. 1은 LiCl-KCl 용융염 매질에서 LMCT 흡수띠를 나타낸 것으로 450℃에서 스캔값을 바탕값으로 하여 온도를 올리면서 측정한 것이다. 온도가 증가할수록 흡수띠 세기가 증가한다. 특이한 것은 온도가가 증가하면서 흡수띠 위치가 장파장영역으로 이동한다는 점이다. 고온에서 다시 서서히 온도를 내리면 다시 단파장 영역으로 원위치하는 가역과정이다.

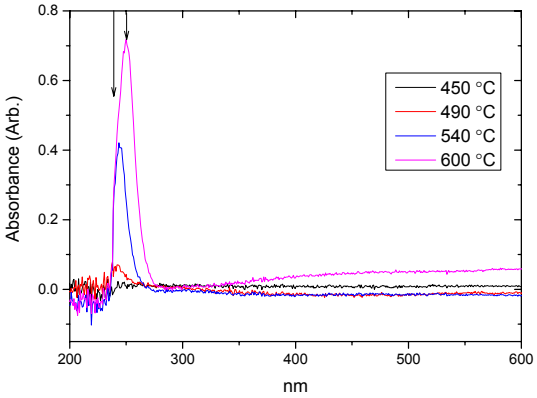

Fig. 1. LMCT absorption peaks in LiCl-KCl eutectic melt with increasing temperature.

3.2 LiCl-KCl 용융염 매질에서 Ce(III) 및 LMCT 스펙트럼

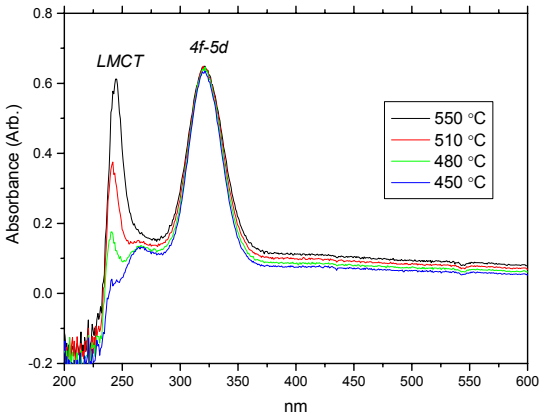

Fig. 2. LMCT and 4f-5d transition peaks in LiCl-KCl eutectic melt with varying temperature.

Fig. 2는 용융염매질에 Ce(III) 이온이 존재하는 경우 온도를 변화시키면서 얻은 스펙트럼이다. ~320 nm 영역의 강한 흡수띠는 Ce(III) 의 $4f^1$ 전자가 $4f$ 상태에서 $5d$ 상태로 전이할 때 빛흡수에 기인한다. f-d 상태간 전자전이는 양자역학적으로 허

용된 전이로서 흡수세기가 강하고 선폭이 넓다. LMCT 또한 양자역학적으로 허용된 전이다. 따라서 Ce(III) 의 *4f-5d* 흡수와 견줄만 흡수세기를 나타낸다. Fig. 2의 스펙트럼은 원자내(intra atomic)*4f-5d* 및 원자간(inter atomic) LMCT 전자전이를 동시에 포함한 것이다.

3.3 용융염매질에서 리간드-금속 전하이동(LMCT)

전자가 풍부한 리간드(전자주게, e^- donor)에서 전자가 부족한 금속(전자받게, e^- acceptor)으로 전자가 이동하는 현상을 LMCT라 하며이 때 UV-VIS 영역에서 빛을 흡수한다. 다양한 전이금속-리간드 착화물에서 LMCT 널리 알려져 있지만 염화알칼리 용융염같은 이온성 액체에서는 구체적으로 알려진 바 없다. 전자주게인 Cl^-에서 전자받게인 Li^+ 로 전하이동은 일반적으로 경험하기 어려운 경우다. 하지만 고온 용융염의 경우 Cl^- 및 Li^+ 농도가 ~ 25 mole/L 로 응집되어 정전기적 인력으로 Cl^--Li^+거리가 더 가까워져 전하이동을 용이하게 하는, 분자수준의 환경변화를 반영한 것으로 볼 수 있다. 이때 전자흡수가 일어나기 전 Cl^--Li^+ 상태는 정전기적 상호작용보다는 강하고 공유결합보다는 약한 결합상태인 것으로 판단된다. 본 실험과 동일한 용융염매질 조건하에서 U(III) 이온의 경우 부분적으로 U(III)-Cl 공유결합을 형성하는 것으로 알려졌다 [1]. 하지만 이온성 염인 염화알칼리 용융염에서의 Cl-Metal 간 결합과 전하이동에 대한 체계적인 연구자료는 여전히 부족한 실정이다.

4. 결론

고온용융염 매질에서 Cl^--Li^+간 전하이동에 의한 전자흡수현상이 일어나며 이는 온도증가에 따라 세기가 증가하며 장파장 영역으로 이동하였다. 이는 고온용융염 매질이 제공하는 물리.화학적 환경변화가 Cl^--Li^+ 상태변화 및 LMCT 에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

[1] Young-Hwan Cho, Sang-Eun Bae, Dae-Hyeon Kim, Tae-Hong Park, Jong-Yun Kim, Kyuseok Song, Jei-Won Yeon, "On the covalency of U(III)-Cl, U(IV)-Cl bonding in a LiCl-KCl eutectic melt at 450 ℃: Spectroscopic evidences from their 5f-6d and 5f-5f electronic transitions" Microchem. Journal 122, 33-38 (2015).