

레이저 분광을 이용한 LiCl-KCl 용융염 내 란탄족 원소 (Nd^{3+}) 형광 특성 연구

정의창, 배상은, 박용준, 배인에, 차완식, 조영환, 송규석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

eciung@kaeri.re.kr

1. 서론

고온의 용융염 매질에 녹아 있는 란탄족 및 악티늄족 원소의 열화학적 안정도(thermochemical stability)는 사용후핵연료 재활용을 위한 고온전해분리공정(pyroprocessing)에 영향을 주는 요소이다. 열화학적 안정도는 이들 원소들이 포함된 염화 착물(chloride complex)의 종류와 용융염 매질의 종류 및 주변 온도 등의 조건에 따라 달라진다. 따라서 고온 조건에서 염화 착물을 대상으로 하는 화학종 규명(chemical speciation) 연구는 전체 공정의 성능을 향상시키는데 도움을 줄 수 있다.

현재까지는 고온 조건에서 염화 착물의 화학종을 규명하기 위해 자외선-가시광선 파장 영역의 흡수 스펙트럼을 측정하는 고전적인 분광광도법(UV-Visible spectrophotometry)이 주로 이용되었다 [1-3]. 원자 및 분자 분광학 분야에서는 일반적으로 나노초 또는 그 이하의 시간 폭을 가진 펄스 레이저 광원을 사용하는 시간분해 레이저 형광 분광학 (TRLFS, Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy) 기술을 이용할 경우에 흡수 분광광도법에 비해 100배 이상 우수한 감도의 스펙트럼을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 또한 스펙트럼의 변화뿐만 아니라 형광수명(fluorescence lifetime)의 변화를 비교해 화학종을 구분할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고 현재까지 TRLFS 기술을 이용한 고온 용융염 연구 사례가 보고된 것은 극히 드물며, 최근 들어 한국원자력연구원과 KAIST를 중심으로 TRLFS 기술을 이용한 고온 용융염 내 란탄족 원소 연구결과가 발표되기 시작하였다 [4,5].

이 연구에서는 고온 용융염 매질에 녹아 있는 네오디뮴 (Nd) 원소의 형광 및 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 특히, 355 nm 파장의 레이저빔을 입사시켰을 때 상온(room temperature) 조건에서는 나타나지 않고, 고온 조건에서만 나타나는 형광 신호(파장은 ~ 750 nm, ~ 810 nm)의 특징적인 양상에 대해 보고한다.

2. 본론

2.1 실험

용융염 형광 실험을 수행하기 위한 glove box 및 고온 로(furnace) 장치는 참고문헌 [5]에서 설명한 것과 동일하고 TRLFS 실험장치의 구성은 참고문헌 [6]에서 설명한 것과 유사하다. Nd:YAG 레이저의 제 3 고조파 레이저빔(파장 355 nm, 펄스 에너지 ~ 10 mJ, 펄스 폭 ~ 6 ns, 반복률 10 Hz)을 시료에 입사시켰을 때 발생하는 Nd 원소의 레이저 유도 형광 사진을 그림 1에 보였다. 그림 1(a)는 450 °C의 LiCl/KCl 용융염에 $NdCl_3$ 시료가 0.25 wt.% 녹아 있는 조건에서 측정된 형광을 보이고 있다. 자외선 파장의 레이저빔과는 확연히 구분되는 붉은색 계열의 형광을 관측할 수 있다. 그림 1(b)는 그림 1(a)와 비교할 목적으로 동일한 온도의 용융염에 $TbCl_3$ 시료가 0.25 wt.% 녹아 있을 때 관측한 형광을 보였다 [6]. $NdCl_3$ 시료와는 달리 녹색 계열의 형광을 관측할 수 있다.

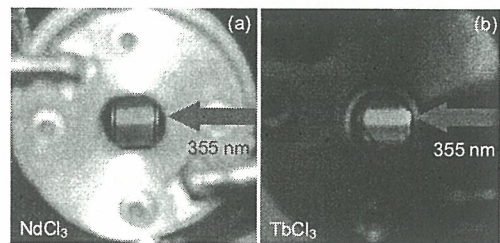


Fig. 1. (a) Laser-induced fluorescence of Nd species (0.25 wt.% $NdCl_3$), (b) laser-induced fluorescence of Tb species (0.25 wt.% $TbCl_3$) in liquid phase of molten LiCl/KCl eutectic at 450 °C

위의 사진에서 보인 것과 같은 형광을 참고문헌 [6]에서 설명한 것과 동일한 광섬유 다발을 이용해 분광계에 전송함으로써 형광 스펙트럼을 기록하였고, 오실로스코프를 이용해 형광수명을 측정함으로써 고온 상태에서의 염화 착물 화학종을 조사하였다.

2.2. 결과 및 논의

그림 2에 Nd³⁺ 화학종의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타내었다. 고온 용융염 매질에서 Nd³⁺ 화학종의 에너지 준위를 이해하기 위해 상온(25 °C)의 수용액 매질과 고온(400 °C)의 용융염 매질에서 측정된 흡수 스펙트럼을 그림 2(a)에 비교하였다. 그림 2(a)에서 보인 용융염 매질 내 흡수 스펙트럼은 수용액 매질 내 흡수 스펙트럼에 비해 장파장 방향으로 이동했으며, 참고문헌 [2,3]에서 보고한 것과 같이 589 nm, 750 nm, 810 nm에서 흡수 띠가 관측되었다.

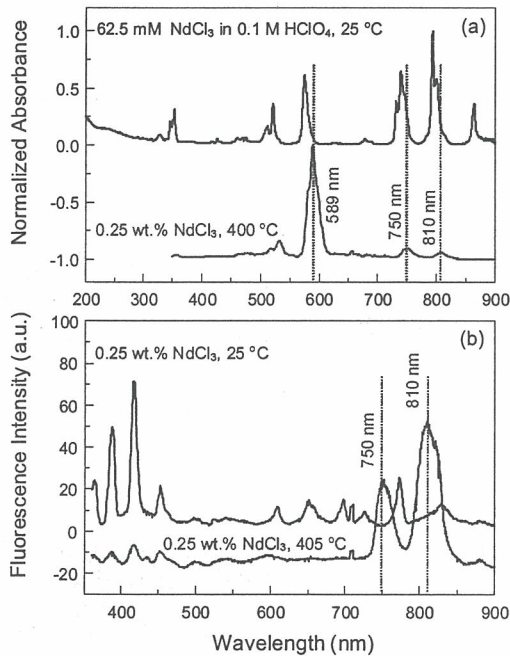


Fig. 2. Absorption spectra of Nd³⁺ species in H₂O (25 °C) and molten LiCl/KCl salt (400 °C), (b) fluorescence spectra in LiCl/KCl salt (25 °C) and molten LiCl/KCl salt (405 °C)

그림 2(b)에서는 상온(25 °C)의 용융염 매질과 고온(405 °C)의 용융염 매질에서 측정된 형광 스펙트럼을 비교하였다. 상온에서는 350-450 nm 파장 범위에서 형광 신호가 두드러지고, 고온에서는 근적외선 파장 영역에서 상온에서는 관측되지 않은 두 개의 형광 신호가 관측되고 있다. 특히, 750 nm, 810 nm 파장의 형광 신호는 그림 2(a)에서 관측한 흡수 띠와 파장 위치가 일치함을 알 수 있다.

용융염 매질의 온도를 변화시킴에 따라 달라지는 각 파장의 형광 세기를 측정하였고, 각 파장에

서 형광수명을 측정함으로써 여러 종의 염화 착물이 용융염 매질 내에 존재할 수 있다는 것을 논의한다.

3. 결론

고온 용융염 매질 내 Nd³⁺ 원소의 흡수 스펙트럼을 측정하였고, 수용액 매질 내의 흡수 스펙트럼과 비교하였다. TRFLS 기술을 이용하여 Nd³⁺ 원소의 형광 스펙트럼을 측정하였고, 고온 조건에서만 관측되는 형광 신호를 확인하였다. 온도 변화에 따른 형광 세기와 수명을 분석함으로써 용융염 매질 내에 존재할 수 있는 염화 착물의 종류에 대해 논의하고, 각 형광 신호의 특징적인 양상들을 정리하였다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원 받았습니다.

5. 참고문헌

- [1] C.V. Banks, M.R. Heusinkveld, J.W. O'Laughlin, "Absorption Spectra of the Lanthanides in Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic", *Anal. Chem.* Vol. 33, pp. 1235-1240, 1961.
- [2] T. Fujii, H. Moriyama, H. Yamana, "Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride I. Molar absorptivity measurement of neodymium(III) in molten eutectic mixture of LiCl-KCl", *J. Alloys Comp.* Vol. 351, pp. 16-19, 2003.
- [3] T. Fujii, T. Nagai, N. Sato, O. Shirai, H. Yamana, "Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride II. Absorption characteristics of neodymium(III) in various molten chlorides" *J. Alloys Comp.* Vol. 393, pp. L1-L5, 2005.
- [4] B.Y. Kim, D.H. Lee, J.-Y. Lee, J.-I. Yun, "Electrochemical and spectroscopic investigation of Tb(III) in molten LiCl-KCl eutectic at high temperature", *Electrochem. Commun.* Vol. 12, pp. 1005-1008, 2010.
- [5] E.C. Jung, S.-E. Bae, W. Cha, I.A. Bae, Y.J. Park, K. Song, "Temperature dependence of laser-induced fluorescence of Tb³⁺ in molten LiCl-KCl eutectic", submitted to *Chem Phys. Lett.* 2010.
- [6] 정의창, 조혜륜, 박경균, "시간분해 레이저 유도 형광 분광학을 이용한 U(VI) 가수분해 화학종 규명 연구", *방사성폐기물학회지*, Vol. 7, No. 3, pp. 133-141, 2009.