

## 레이저 유도 파열 분광법을 이용한 LiCl-KCl 용융염 시료 내 Na, Tb, Mo 원소 분석

이동형, 김봉영, 윤종일

한국과학기술원, 대전시 유성구 과학로 335

[isaac\\_lee@kaist.ac.kr](mailto:isaac_lee@kaist.ac.kr)

## 1. 서론

레이저 유도 파열 분광기술 (LIBS, laser-induced breakdown spectroscopy)은 시료의 전처리 과정이 불필요하고 원거리 측정이 가능하여 방사성 폐기물 유리화 공정 중 유리용탕 성분 분석뿐만 아니라 고준위 액체 핵폐기물에 포함되어 있는 백금(platinum) 그룹 금속 원소들(Pd, Rh, Ru)의 정성·정량분석에도 응용되는 등 원자력 분야에서 그 활용도가 증가되고 있다 [1, 2].

본 연구에서는 사용후핵연료 건식처리공정 중 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 고온 LiCl-KCl 용융염에서 Tb(III)의 확산계수 및 형식전위(formal standard potential) 측정실험에서 생성된 시료를 LIBS 기술을 이용하여 그 구성 원소들의 용융염 내 공간분포를 분석하였다.

## 2. 본론

## 2.1 실험

순환전압전류법실험은 글러브박스 내 아르곤 분위기 내에서 삼전극 시스템을 이용하여 진행되었으며 실험 온도는 610 °C로 유지되었다. 삼전극 중 작업전극(WE, working electrode)과 대전극(CE, counter electrode)은 Mo(순도 99.99%)을 사용하였고, 기준 전극(RE, reference electrode)으로는 Ag/AgCl(순도 99.99%)가 사용되었다. 시료는 LiCl-KCl 염(Sigma-Aldrich, 순도 99.99%, 44 wt.% LiCl)에 TbCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 순도 99.99%)를 녹여 제조 되었다.

LIBS실험의 광원으로는 펄스폭이 약 4.8 ns, 파장이 532 nm 인 Nd:YAG 레이저(Brilliant B)을 사용하였으며 15 mJ의 에너지를 초점길이 7.4 cm 볼록렌즈를 이용하여 시료에 입사시켰다. 이때 발생하는 플라즈마의 원자발광스펙트럼은 에셀레(Echelle) 분광기 (LLA, ESA 3000)를 사용하여 분석하였다.

## 2.2 결과 및 논의

순환전압전류법실험으로 생성된 용융염 시료의 색 변화는 전극표면부식 등에 의해 연유됨을 추측할 수 있다. 그림 1은 고온에서 녹은 용융염 시료를 상온에서 식힌 후 석영 셀을 제거한 것이다. 고온에서는 용융염이 투명하지만 상온의 결정 상태에서는 흰색을 보인다. 하지만 전극부식으로 인해 생성된 시료의 색은 회색을 띄고 시료 아래 부분은 검은색으로 얇은 막이 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 용융염 내 형성된 부식물은 실시간으로 라만 혹은 형광스펙트럼을 측정하는데 영향을 준다. 용융염 시료 내 주요 원소들이 어떻게 분포하는지 확인하기위해 시료의 아랫면, 내부, 그리고 옆면을 20번의 레이저펄스를 통해 스펙트럼을 얻고, 각 위치마다 세 번의 측정을 반복하여 실험오차를 구하였다.

그림 2는 각 위치에서 측정된 스펙트럼 중 주요 원소가 존재하는 파장 영역에서의 스펙트럼을 보여준다. 그림 2(a)는 시료의 주성분인 K의 여기된 중성원자로부터 발광되는 404.41 nm, 404.72 nm, 그리고 주성분 원료에 불순물로 포함된 Na의 LIBS 신호(588.99 nm, 589.59 nm)를 보여준다. 그림 2(b)에서는 발광세기가 가장 강한 Tb 이온 발광선(350.91 nm)과 Mo 중성원자 발광선(379.82 nm)의 신호를 보여준다.

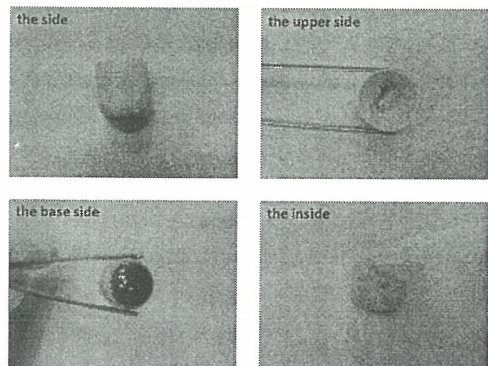


Fig. 1. Spatially different colors of the molten chloride salt sample

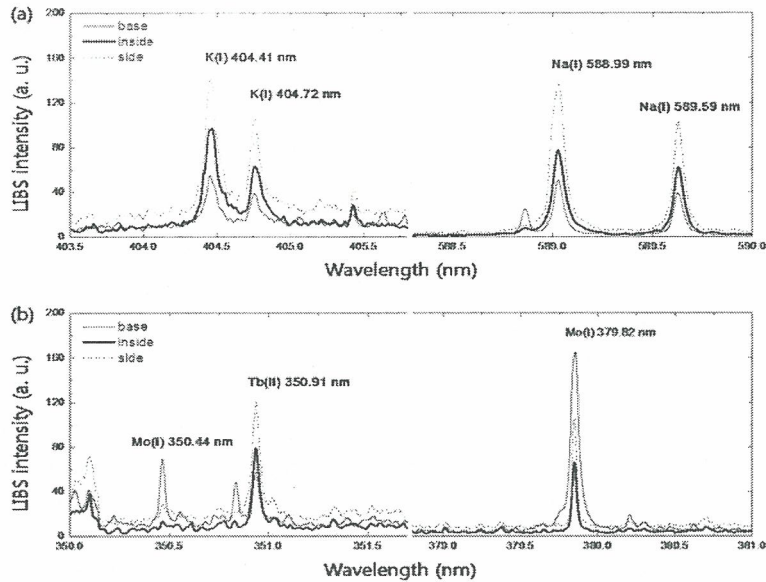


Fig. 2. LIBS spectra of molten salt sample in the different wavelength range

LIBS 신호세기는 입사 레이저 에너지, 초점 거리, 시료의 표면 상태 등 다양한 요인에 의해서 달라질 수 있다. 본 실험에서는 시료의 굴곡진 면과 거친 면을 바로 측정하였기 때문에 용융염 시료의 위치에 따라서 측정 환경이 다르다. 이러한 측정환경의 변화로 인해 야기되는 문제를 해결하기 위하여 시료의 주요 구성성분인 K의 신호(404.72 nm)를 기준으로 상대적인 Na, Tb, 그리고 Mo의 신호세기 비를 구하였다. 그리고 모든 신호세기는 농도가 높은 원소들의 자체흡수에 의한 스펙트럼선이 넓어지는 현상을 고려하기 위해 Lorentz 함수를 적용하여 피팅한 후 얻은 넓이 값을 사용하였다. K 신호세기에 대한 Na와 Tb 신호세기의 비는 시료의 세 위치에 대해 각각 4%, 7% 정도의 오차를 보여 시료 내에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 하지만 Mo의 경우 시료의 아랫면이 다른 면에서 측정한 값 보다 11배 가량 큰 값을 보여 주었다. 이는 전극부식으로 형성된 Mo이 용융염 내에서 고르게 분포하지 못하며 많은 양이 침전되어있음을 보여준다.

### 3. 결론

레이저 유도 파열 분광 기술을 이용하여 용융염 시료 내 포함되어 있는 나트륨과 테르븀 그리고 몰리브덴의 위치에 따른 농도분포를 측정하였다. 본 실험을 통해 극미량 존재하는 불순물 Na

과 실제시료인 Tb은 시료 내에 균질적으로 분포되어있음을 확인하였다. 이와 달리 몰리브덴은 순환전압전류법실험으로 인한 전극부식으로 인해 용출현상을 보이며 이 결과 용융염 내에서 비균질적으로 분포됨을 본 연구를 통해서 알 수 있었다. 앞으로 용융염 내에서 란타늄 원소들의 정성 분석뿐만 아니라 정량분석을 위해서 검정곡선을 구하고 이를 통해 용융염 내에서 전극반응과 용해원소의 화학적인 거동에 대한 이해를 도모하고자 한다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부에서 주관하는 EEWS 사업의 일환으로 수행되었습니다. (EEWS: Energy, Environment, Water, and Sustainability)

### 5. 참고문헌

[1] Applied Spectroscopy, Vol. 56, No. 4, pp. 437-448, 2002  
 [2] Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 24, pp. 1545-1550, 2009