

레이저 분광을 이용한 LiCl-KCl 용융염 내 Nd³⁺-chloride 화학종 규명 연구

정의창, 배상은, 배인에, 박용준, 송규석
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 ecjung@kaeri.re.kr

1. 서론

고온의 용융염 매질에 녹아 있는 란타늄 및 악티늄족 원소의 열화학적 안정도(thermochemical stability)는 사용후핵연료 재활용을 위한 고온 전해분리공정(pyroprocessing)에 영향을 주는 요소이다. 열화학적 안정도는 이들 원소들이 포함된 염화 착물(chloride complex)의 종류와 용융 온도 등의 조건에 따라 달라진다. 따라서 전체 공정의 성능을 정확하게 파악하기 위해서는 고온 조건에서 염화 착물을 대상으로 하는 화학종 규명(chemical speciation) 연구가 필요하다.

현재까지는 염화 착물 화학종을 규명하기 위해 라만 분광학(Raman spectroscopy)과 자외선-가시광선 파장 영역의 흡수 스펙트럼을 측정하는 흡수 분광학(UV-Visible absorption spectroscopy)이 주로 이용되었다 [1-10]. 라만 분광학을 이용한 연구에서는 란타늄(LnCl₃)의 농도가 비교적 낮은 고온 용융염 조건에서 팔면체(octahedral) 구조의 LnCl₆³⁻ 착물(complex) 화학종이 존재한다는 것을 보고하였다 [1-6]. 흡수 분광학을 이용한 연구에서는 용융염의 온도가 증가함에 따라 LnCl₆³⁻ 착물의 팔면체 대칭 구조의 뒤틀림(distortion) 현상을 관측하였고, 염 매질의 종류에 따라 뒤틀림 정도가 다르다는 것을 보고하였다[7-10].

원자 및 분자 분광학 분야에서는 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 분광학에 비해 100배 이상 우수한 감도의 형광 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 란타늄 원소 연구결과가 발표되기 시작하였다

[11,12].

이 논문에서는 TRLFS 기술을 이용하여 LiCl-KCl 공융 용융염 매질에 녹아 있는 네오디뮴(Nd) 원소의 시간분해 형광 스펙트럼을 조사한 결과를 정리하였다. 특히 LnCl₆³⁻ 착물의 팔면체 대칭이 뒤틀릴 경우에 관측되는 형광 스펙트럼 및 형광수명의 특징적인 양상에 대해 보고한다.

2. 본론

2.1 실험

용융염 형광 실험을 수행하기 위한 glove box, 고온 로(furnace) 및 TRLFS 실험 장치는 참고문헌 [11]에서 설명한 것과 동일하다. 형광을 발생시키기 위해 Nd:YAG 레이저(Quantel, Brilliant)의 제 3 고조파(355 nm) 및 제 2 고조파(532 nm) 펄스를 광원으로 이용하였다. 레이저 펄스의 에너지는 ~10 mJ, 펄스폭은 ~6 ns, 반복률은 10 Hz이다. 레이저빔이 진행되는 방향에서 직각 방향으로 방출되는 형광을 광섬유로 전송하여 300 mm 초점 길이의 분광계(Acton Research Corp., SpectraPro-2300i)에 입사시켰다. 분광계 출력부에 설치한 광증배관(photomultiplier tube, Hamamatsu Photonics, R928)에서 검출된 형광을 광자 계수기(photon counter)와 오실로스코프를 각각 이용하여 형광 스펙트럼 및 형광수명을 측정하였다. NdCl₃의 농도 및 용융염 온도를 각각 0.01-2.0 wt.%와 370-550 °C 범위에서 변화시키며 실험을 수행하였다.

2.2 결과 및 논의

그림 1에 355 nm와 532 nm 파장의 레이저 펄스를 입사시킬 때 측정된 Nd³⁺ 화학종의 형광 스펙트럼을 각각 나타내었다. 그림에서 별표(*) 부호로 표시한 것과 같이 355 nm 파장을 입사시킬 때 관측되는 361, 387, 416, 454 nm 파장 위치의 형광과 아라비아 숫자로 표시한 532, 589, 750, 810 nm 파장에서의 형광이 두드러짐을 알 수 있다.

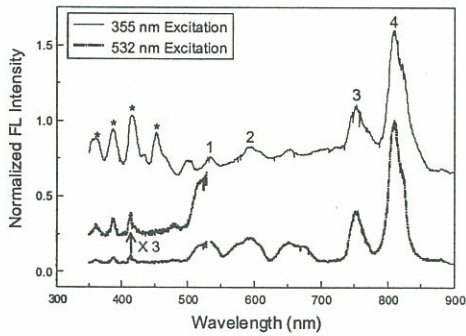


Fig. 1. Fluorescence spectra of Nd³⁺ (NdCl₃ 0.25 wt.%) measured at a temperature of 405 °C. The upper and lower traces represent the spectra measured with the excitation wavelength of 355 nm and 532 nm, respectively.

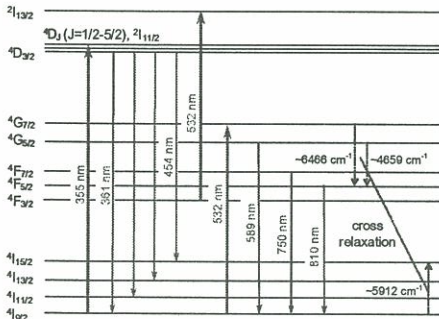


Fig. 2. A partial energy diagram of Nd³⁺ with labelled transition that correspond to observed fluorescence lines.

그림 2에 관측된 형광 파장에 대응하는 Nd³⁺ 이온의 에너지 준위를 나타내었다. NdCl₃의 농도와 용융 온도를 변화시키에 따라 달라지는 589 nm, 750 nm, 810 nm 파장의 형광 세기 및 형광 수명을 분석한 결과, 그림 2에서 점선으로 나타낸 것과 같은 교차 완화 에너지 전달(cross-relaxation energy transfer) 현상 효과를 확인하였다.

특히, 750 nm 파장 위치에서 측정된 형광 파형은 아래 식 (1)에서 보인 것과 같이 두 성분의 형광 수명을 가지고 있다는 것을 확인하였다.

$$I = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \dots\dots\dots (1)$$

일반적으로 염 매질(donor)에 흡수된 에너지가 란탄족 원소(acceptor)로 전달될 경우에 식 (1)과 같은 두 성분의 형광 수명이 나타날 수 있다. 그러나 실험에 사용한 KCl-LiCl 공융 용융염 매질은 532 nm 파장 영역에서 흡수가 없으므로 이러한 에너

지 전달 효과가 750 nm 파장에서 관측된 두 성분 형광 수명의 직접적인 원인이 될 수는 없다. 따라서 이 실험에서 관측된 두 성분의 형광 수명은 용융염 매질 내에 형광 수명이 서로 다른 두 화학종이 존재하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. NdCl₃의 농도와 용융 온도에 따라 변화하는 형광 세기 및 형광 수명을 분석한 결과를 바탕으로 용융염 내에 존재하는 서로 다른 두 란탄족 원소 기반 화학종의 존재를 입증하였다.

3. 결론

NdCl₃ 농도 및 용융염 매질 온도 변화에 따른 Nd³⁺ 원소의 형광 특성을 조사한 결과, 팔면체 대칭을 유지하고 있는 NdCl₆³⁻ 및 팔면체 대칭이 뒤틀린 NdCl₆³⁻ 화학종이 동시에 존재한다는 사실을 밝혔다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

- [1] G.N. Papatheodorou, J. Chem. Phys. Vol. 66, pp. 2893, 1977.
- [2] J. Mochinaga, M. Ikeda, K. Igarashi, K. Fukushima, Y. Iwadata, J. Alloys Comp. Vol. 193, pp. 36, 1993.
- [3] E.A. Pavlatou, P.A. Madden, M. Wilson, J. Chem. Phys. vol. 107, pp. 10446, 199746.
- [4] G.M. Photiadis, B. Borresen, G.N. Papatheodorou, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol. 94, pp. 2605, 1998.
- [5] K. Fukushima, H. Yamoto, Y. Iwadata, J. Alloys Comp. Vol. 290, pp. 114, 1999.
- [6] W.J. Glover, P.A. Madden, J. Chem. Phys. Vol. 121, pp. 7293, 2004.
- [7] T. Fujii, H. Moriyama, H. Yamana, J. Alloys Comp. Vol. 351, pp. L6, 2003.
- [8] T. Fujii, T. Nagai, N. Sato, O. Shirai, H. Yamana, J. Alloys Comp. Vol. 393, L1, 2005
- [9] A. Chrissanthopoulos, G.N. Papatheodorou, J. Molecular Structure, Vol. 782, pp. 130, 2006.
- [10] T. Fujii, T. Nagai, A. Uehara, H. Yamana, J. Alloys Comp. Vol. 441, pp. L10, 2007.
- [11] E.C. Jung, S.-E. Bae, W. Cha, I.A. Bae, Y.J. Park, K. Song, Chem. Phys. Lett. Vol. 501, pp. 300, 2011.
- [12] B.Y. Kim, D.H. Lee, J.Y. Lee, J.-I. Yun, Electrochem. Commun. Vol. 12, pp. 1005, 2010.