LiCl-KCl 용융염 내 란탄족 원소(Tb^{3+}, Eu^{3+}) 형광신호의 온도 의존성 연구

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

1. 서론

사용후핵연료의 재활용을 목적으로 하는 고온전해분리 공정(pyroprocessing)에서는 용융염 매질에 포함된 란탄족 및 악티늄족 원소의 실시간 정량분석이 필요하다. 현재에는 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), 또는 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) 등의 기술을 이용하여 용융염 내에 포함된 미량 원소의 정량분석을 수행하고 있다. 상용화된 기기를 이용하는 이러한 기술은 정확한 정량분석이 가능하다는 장점이 있지만 고온의 용융염 매질을 대상으로 하는 실시간 정량분석에는 적합하지 않다. 한편 고온전해분리 공정의 효율을 증대시키기 위해서는 고온의 매질 조건에서 란탄족 및 악티늄족 원소의 거동을 이해하는 것이 필요하다. 현재에는 이 원소들의 거동을 실시간으로 조사하기 위해 전기화학적 기술이 주로 이용되고 있다.

최근 들어 고온전해분리 공정에서의 미량 란탄족 원소를 대상으로 정량분석 및 고온 조건에서의 거동을 동시에 조사하기 위해 흡수 분광학 (absorption spectroscopy) 기술을 이용한 사례가 일본의 연구진을 비롯한 몇몇 연구진에 의해 지속적으로 보고되고 있다. 일반적으로 원자 및 분자 분광학 분야에서는 시간분해 레이저 형광 분광학 (TRLFS, Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy) 기술을 이용하는 것이 흡수 분광기술을 이용하는 것에 비해 100배 이상 우수한 측정감도(detection sensitivity)를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 현재까지 TRLFS 기술을 이용한 용융염 연구 사례는 보고된 바가 많지 않다.

이 논문에서는 고온 용융염 매질에 포함된 미량 란탄족 원소를 대상으로 TRLFS 기술을 이용하여 원소의 정량분석 및 거동을 조사한 결과를 보고한다. 다른 란탄족 원소보다 형광 세기가 센 Tb^{3+}, Eu^{3+} 이온을 대상 원소로 선정하였다.

2. 본론

2.1 실험

TRLFS 실험장치의 구성은 참고문헌 [1]에서 설명한 것과 유사하고, 용융염 실험을 수행하기 위한 glove box 및 고온 로(furnace) 장치는 참고문헌 [2]에서 설명한 것과 동일하다. Nd:YAG 레이저의 제 3 고조파 레이저빔(펄스 에너지 ~10 mJ, 펄스 폭 ~6 ns, 반복률 10 Hz)을 시료에 입사시켰을 때 발생하는 레이저 유도 형광을 그림 1에 보였다. 그림 1(a)는 LiCl/KCL 용융염 시료($EuCl_3$ 0.5% 포함)가 500 °C에서 녹아 액체 상태로 변한 상태를 보이고 있다. 그림 1(b)는 이 시료에 레이저빔이 입사되었을 때 Eu 화학종에서 발생하는 형광을 보이고 있다. 참고문헌 [1]에서 사용한 것과 동일한 광섬유 다발을 이용해 형광을 모아 분광계에 전송함으로써 형광 스펙트럼을 기록하였고, 오실로스코프를 이용해 형광수명을 측정하여 고온 상태에서의 원소 거동을 조사하였다.

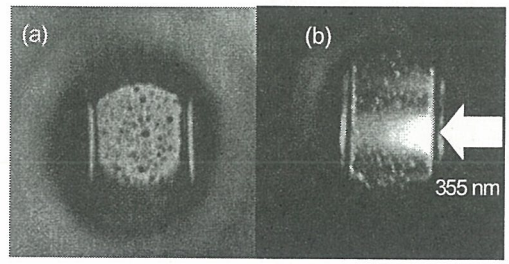

Fig. 1. (a) Liquid phase of molten LiCl/KCl eutectic containing 0.5% $EuCl_3$ at 500 °C, (b) laser-induced fluorescence of Eu species for the same sample.

2.2. 결과 및 논의

그림 2에 Tb^{3+} 화학종의 형광 스펙트럼을 나타내었다. 고온 용융염 매질에서 Tb^{3+} 화학종의 거동을 이해하기 위해 수용액 매질, 상온의 용융염 매질, 400 °C의 용융염 매질에서 측정한 형광 스

펙트럼을 그림 2의 (a), (b), (c)에 각각 비교하였다.

그림 2(a)에서는 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3$-^7F_J (J=0-6) 전이에 해당하는 자외선 및 청색 파장 영역에서의 형광이 거의 보이지 않고 $^5D_4$-^7F_J (J=0-6) 전이에 해당하는 녹색 파장 영역의 형광이 주로 보인다. 이는 레이저빔에 의해 높은 에너지 상태로 들뜬 이온이 수용액의 O-H 진동과 연계되어 비복사 감쇠(nonradiative decay)하는 현상으로 해석할 수 있다. O-H 진동을 피할 수 있는 용융염 매질에서는 $^5D_3$-^7F_J 전이에 해당하는 자외선 및 청색 파장 영역의 형광 스펙트럼이 나타난다. 그림 2(c)에서 원부호로 표시한 두 개의 봉우리(436 nm, 545 nm) 형광 세기 비가 용융염 온도(368-594 °C 범위)에 따라 달라지는 현상을 관측하였고, 이 현상을 이해하기 위해 각 온도에서의 형광수명을 측정, 비교하였다. 관측한 현상을 용융염 매질에서 발생하는 cross-relaxation 효과($^5D_3$와 $^5D_4$, $^7F_0$와 $^7F_6$ 에너지 준위 사이의 에너지 전달 효과)로 설명하였다. 그림 2(b)에 보인 상온에서의 특징적인 스펙트럼을 분석하기 위해 용융염에 포함된 란탄족 원소의 함량을 변화시키며 형광 특성을 측정하는 연구가 진행되고 있다.

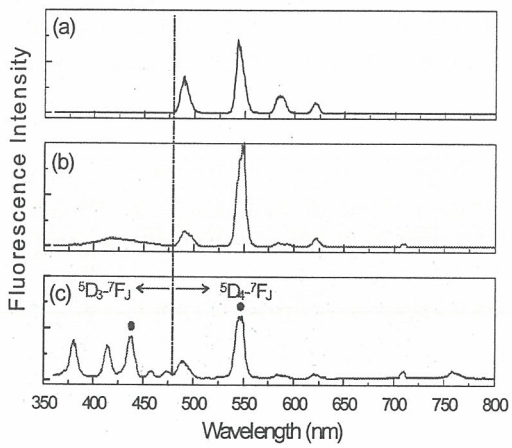

Fig. 2. Fluorescence spectra of Tb^{3+}(0.25%) species in H_2O (a), in LiCl/KCl salt at room temperature (b), and in molten LiCl/KCl salt at 400 °C.

3. 결론

고온 용융염 매질 내 란탄족 원소의 정량분석 및 고온 조건에서의 거동을 실시간으로 조사하기 위해 TRLFS 기술을 이용하였다. Tb^{3+}, Eu^{3+} 화학종을 대상으로 고온 조건에서 온도에 따라 변화하는 형광신호의 특징적인 양상들을 정리하였다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

5. 참고문헌

[1] 정의창, 조혜륜, 박경균, "시간분해 레이저 유도 형광 분광학을 이용한 U(VI) 가수분해 화학종 규명 연구", 방사성폐기물학회지, Vol. **7**, No. 3, pp. 133-141, 2009

[2] Y-H. Cho, T-J. Kim, Y-J. Park, H-J. Im, K. Song, "Electronic absorption spectra of Sm(II) and Yb(II) ions in a LiCl-KCl eutectic melt at 450 °C", J. Lumin. Vol. **130**, pp. 280-282, 2010