Gd를 용해한 Liquid Scintillator 개발

DOI: 10.3938/PhiT.19.056

주경광·이재승

Development of the Gadolinium-loaded Liquid Scintillator Detector

Kyung Kwang JOO and Jaison LEE

In order to measure neutrino oscillation parameter θ_{13} , gadolinium-loaded liquid scintillator is used as a neutrino target. The recipe of liquid scintillator is determined by optical and physical requirements as well as safety considerations. We develop a liquid scintillator with high flash point, easy availability and low toxicity using domestically produced linear alkyl benzene for the detection of reactor neutrino. For synthesis of gadolinium compound using carboxylic acid, we use a neutralization chemical reaction process. The gadolinium-loaded liquid scintillator dissolved in linear alkyl benzene has a long attenuation length and high light output.

들어가는 글

원전에서 방출된 중성미자 신호를 검출하기 위해 투명한 아크릴 용기에 빛을 내는 용액을 담은 액체섬광 검출기를 사용한다. 성공적인 실험을 위해서는 오랫동안 섬광용액의 성질이 변하지 않아야 한다. 또한 검출기 내의 섬광용액에서 어떠한 화학적 반응이 일어나서는 안 된다.

RENO 검출기는 실린더 형태이며 네 영역으로 구성되어 있는데, 내부에서 바깥쪽으로, 표적(target), 감마캐처(gamma

catcher), 버퍼(buffer), 비토(veto)이다. 표적은 가돌리늄(gadolinium, Gd)이 용해된 섬광용액이 담긴 아크릴 통으로 구성된다. 감마캐처는 표적을 둘러싸고 있으며 Gd가 용해되지 않은 섬광용액으로 채워진다. 버퍼는 빛을 내지 않는 미네랄 오일(mineral oil)을 포함한다. 버퍼 바깥쪽에는 비토가 놓여있는데 물로 채워진다. 일반적으로 섬광용액은 유기용매, 빛 방출을 위한 섬광체, 파장변환물질의 혼합물이다. RENO 실험의 경우 근거리와 원거리에 가돌리늄이 용해된 섬광용액이 채워질 중성미자 표적은 16톤이며, 감마캐처에는 29톤의 섬광용액이 채워진다.

액체섬광검출기의 일반적 구성

섬광용액의 일반적인 구성은 다음과 같다. 강한 향기(aromatic)를 가진 용액을 희석시킬 목적으로 기름(oil)을 사용하고, 빛을 내기 위해 섬광체 가루(fluor)를 넣고, 파장을 광증폭관(PMT)의 최대효율로 변경시켜 주기 위해 파장변경물질(wavelength shifter)을 첨가한다. 여기에 중성자 포획산란단면적을 최대화 하기 위해 Gd를 용해시킨다.

현재 사용하는 섬광용액의 대표적인 물질은 pseudocumene(PC or TMB, C_9H_{12} , 1,2,4-trimethylbenzene)이다. 하지만 기존의 PC 기반 섬광용액의 문제점은 빛 방출량은 우수하나, 인체에 유해하고 환경친화적이지 않으며 발화점($48^\circ C$)이 낮다. 기름으로는 dodecane($C_{12}H_{26}$)이나 mineral oil을 사용하는데, dodecane은 화학성분이 한 종류로만 되어 있어 양성자 갯수를 정확히 알 수 있지만, 국내 생산 업체가 없어 전량을 수입해야 한다. Mineral oil(C_nH_{2n+2} , $n=10\sim40$)은 여러 종류의 n 으로 구성되어 정확한 화학성분을 아는 것이 어렵다. 하지만, 국내생산업체가 있어 구입하기 쉽고 비교적 비용이 저렴하다.

선형알킬벤젠 기반 섬광용액

현재 일반적으로 널리 쓰이는 PC 기반 섬광용액의 단점 때문에 새로운 대체 섬광용액 물질을 찾게 되었다. 그 중의 한 후보가 그림 1에 있는 선형알킬벤젠(Linear Alkyl Benzene,

저자약력

주경광 교수는 캐나다 토론토대학(University of Toronto) 이학박사(1997)로서 일본 고에너지물리연구소(KEK), 스위스 CERN, 서울대 물리학과 박사 후 연구원을 거쳐 2007년부터 전남대학교 물리학과에서 조교수로 재직 중이다. (kkjoo@chonnam.ac.kr)

이재승 박사는 성균관대학교 이학박사(2005)로서 미국 페르미연구소의 CDF 실험에서 B 메존을 연구했으며, 현재는 서울대학교 물리천문학부 연구교수로 재직 중이다. (jsahnlee@gmail.com)

Fig. 1. Molecular structure of LAB(Linear Alkyl Benzene, $C_nH_{2n+1}-C_6H_5$, $n=10\sim13$).

LAB, $C_nH_{2n+1}-C_6H_5$, $n = 10 \sim 13$)이다.

LAB은 PC와 달리 발화점이 130 °C로 높고, 빛 방출량도 우수하며, 낮은 흡광도 값을 가진다. 감쇄거리가 길고, 환경적인 문제가 없으며 인체에 무해하다. 현재 국내 이수화학에서 대량생산을 하고 있어 가격도 저렴한 장점을 가진다.

LAB의 성분분석을 위해 GC-MS(Gas Chromatography Mass Spectroscopy)를 사용하였는데, LAB은 주로 4종류로 구성되어 있고, $C_{16}H_{26}$ (7.2%), $C_{17}H_{28}$ (27.6%), $C_{18}H_{30}$ (35%), $C_{19}H_{32}$ (30%)임을 알 수 있었다. 또한 ^{137}Cs 방사선 선원을 가지고 콤프턴산란을 이용해 LAB의 빛 방출량을 측정하였는데, N_2 가스를 주입했을 때, PC 값의 $\sim 95\%$ 에 해당하는 결과를 얻었다.^[1]

RENO에서는 국내생산 선형알킬벤젠 기반 섬광용액에 가돌리늄을 1 g/l 용해하고, 빛을 내기 위해 PPO(2,5-diphenyloxazole)는 3 g/l를 사용하고, 파장변환을 위해 bis-MSB(1,4-bis[2-methylstyryl]benzene)는 30 mg/l를 첨가한다. 또한 섬광용액에 산소가 유입되면 빛 방출량이 감소하고 시간에 따라 변색의 가능성이 높기 때문에 검출기의 완전밀폐가 요구되며 N_2 가스를 흘려주면서 공기 유입을 차단해야 한다.

Gd이 용해된 섬광용액

많은 실험에서 중성미자의 역베타붕괴를 검출하기 위해서 유기섬광용액(organic liquid scintillator, LS)을 이용하고 있다. Borexino와 KamLAND는 PC 기반 LS 속의 수소에 의하여 포획되는 중성미자의 신호를 검출하여 중성미자의 역베타붕괴반응을 검출하고 있다.^[2] 또한 중성미자의 검출효율을 증가시키기 위해 여러 실험에서 중성미자 포획단면적이 큰 금속원소(In, Yb, Gd, Nd)를 이용하는 연구를 해오고 있다. 중성미자 포획단면적이 49,000 barn인 Gd의 경우 적은 양을 첨가하는 것(0.1 ~ 0.2%)으로도 중성미자의 검출효율을 높이고 수소에 의해 포획되는 경우보다 큰 에너지(~ 8 MeV)를 가지는 감마를 발생시켜 배경사건들을 제거하는데 효과적이다 [그림 2]. RENO 실험에서는 Gd를 0.1% 용해시킨 LS

Fig. 2. Neutron spectrum captured by H(~ 2.2 MeV) and Gd(~ 8.0 MeV).

Table 1. Characteristics of various organic ligands for making Gd organometallic complexes.

	ligand	property
β -diketones	Acac	bad solubility
	DBM	large absorption
	BTFA	large absorption
	HPMBP	large absorption
Organophosphorous	TOPO	precipitation
	DEHP	precipitation
	TEP	need ethanol
Carboxylic acid	MVA	precipitation
	EHA	bad solubility
	TMHA	good solubility small absorption

(GdLS)를 중성미자의 흡수제로 이용한다.

유기용매인 LS에 금속원소를 첨가하는 것은 화학적으로 어려운 일이다. 또한 GdLS는 상당한 시간 동안 안정한 상태를 유지해야 하고, 감쇄 길이가 길어야 하며 광량이 크고 화학적으로 아크릴에 안정해야 한다. CHOOZ 실험의 경우,^[3] LS에 첨가된 $Gd(NO_3)_3$ 에 변색이 일어나 광량이 시간에 대하여 감소되어 실험을 일찍 끝낼 수밖에 없었다. CHOOZ 실험에서 관측된 GdLS의 변색은 질소의 산화에 기인했다. GdLS를 중성미자 흡수제로 이용한 또 다른 실험인 Palo Verde에서도 비교적 짧은 시간 안에 GdLS의 감쇄 길이가 크게 감소되는 현상이 있었다. 수년 동안 안정하고 GdLS가 가져야 할 특성을 유지시키기 위해서는 많은 연구가 필요했다.

금속원소를 유기용매에 용해시키기 위해서는 금속과 유기용매에 녹는 유기리간드(organic ligand)를 결합시켜 유기금속(organometallic compound)을 만드는 방법을 사용한다. Gd 경우에는 유기금속을 만들기 위해 β -diketones, organophosphorous 화합물 등의 여러 가지 유기리간드들이 연구되었지만 카르복실산(carboxylic acid)을 이용한 액체섬광물질

REFERENCES

- [1] J. S. Park *et al.*, New Physics **58**, 62 (2009).
- [2] K. Eguchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 071301 (2004).
- [3] M. Apollonio *et al.*, Eur. Phys. J. C **27**, 331 (2003).

Fig. 3. Method of solvent-solvent extraction. Neutralization solution and Gd solution are added into LAB. Gd complex is dissolved in LAB. LAB is separated from water due to the density difference.

이 안정도, 용해도, 광량, 감쇄 거리 등에서 우수한 성질을 보인다 [표 1].

RENO 실험에서는 카르복실산 중에 하나인 TMHA (3,5,5-trimethylhexanoic acid)를 이용하여 Gd-TMHA 유기금속을 만들고 있다. 이때의 화학반응은 다음과 같다.^[4]

(1)번 반응에서 카르복실산에 암모니아수를 첨가해서 중화시키고 (2)번 반응에서는 중화시킨 카르복실산과 GdCl_3 수용액과 혼합하여 Gd 유기금속을 합성한다. 이때 여러 가지 변수 중에서 pH가 가장 중요하다. pH가 높을 경우에는 유기금속의 생산효율이 좋아지나 유기금속끼리 결합해 저중합체(oligomer)를 형성해 침전의 원인이 될 수 있고 가수분해에 의해 생기는 OH^- 가 Gd와 결합해서 LS의 질을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 반대로 pH가 낮을 경우에는 중화반응의 역반응이 진행되어서 유기금속의 생산효율이 감소하게 된다. 그래서 최적의 반응 pH를 찾는 것이 중요하다. RENO 실험에서는 최적의 pH에서 약 80%의 수율을 얻었다. 반응 (2)의 경우에 두 가지 방법으로 GdLS를 만들 수 있는데, 첫 번째는 중화된 카르복실산과 Gd 수용액을 물에서 반응을 시켜 그 침전물(Gd 유기금속)을 걸러내고 3차수로 여러 번 세척하여 물에 용해되는 불순물을 제거한 후 건조해서 유기금속 가루를 만드는 방법이다. 이 경우 운반 등 취급이 용이해지지만 다시 유기용매에 용해시켜야 하는 불편함과 건조할 때 저중합체가 만들어져 침전의 원인이 되는 단점이 있다. 두 번째 방법은 RENO 실험에서 선택한 방법으로 solvent-solvent extraction이라고 하는데 반응을 유기용매에서 하는 것으로 유기금속의 용해도가 물보다 유기용매에서 더 높은 것을 이용하여 반응에서 만들어진 유기금속이 바로 유기용매에 용해

Fig. 4. FT-IR spectrum for Gd-TMHA complex.^[4]

Fig. 5. Long-term stability monitoring of Gd-loaded liquid scintillator by measuring absorbance at 430 nm using UV-vis spectrophotometer.

되도록 하는 것이다. 반응이 끝나면 유기용매와 물은 비중의 차이로 분리가 되어 쉽게 GdLS를 만들 수 있다 [그림 3]. 하지만 완전히 물을 제거하는 데 많은 시간과 기술이 필요하다.

여러 가지 분석방법을 통해 GdLS의 특성들을 측정할 수 있다. Gd 유기금속의 중요한 구조적 정보는 FT-IR(Fourier transform infrared spectrum)으로 얻을 수 있다. 그림 4는 Gd-TMHA 유기금속의 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있는데 1539와 1429 cm^{-1} 의 피크는 $-(\text{OCO})-$ 결합의 대칭과 비대칭 진동에 의한 것이고 이는 Gd-TMHA 유기금속이 만들어진 것을 보여준다. 1710 cm^{-1} 에서 특별한 흡수가 일어나지 않은 것은 반응 후 남아있는 TMHA가 없다는 것을 의미한다. 또한 3200–3500 cm^{-1} 에서 흡수가 없는 것은 OH 결합이 없음을 보여준다. 그림 5는 430 nm에서의 흡광도를 UV-Vis spectrophotometer로 시간에 대하여 측정한 결과를 보여주고 있는데 흡광도의 변화가 없어 안정한 GdLS임을 보여주고 있다. 마찬가지로 그림 6은 EDTA 적정법으로 Gd의 농도를 측정한 결과인데 시간에 대하여 그 농도가 변하지 않고 있어 침전이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 또한 ESI-MS(Electrospray Ionization Mass Spectroscopy)를 이용하면 Gd-TMHA의 저

REFERENCES

- [4] Y. Ding, *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. **522**, 439 (2007).

Fig. 6. Gd concentration of Gd-loaded liquid scintillator as a function of time.

Fig. 7. GdLS (left) and LAB (right) under 234 nm of UV lamp.

중합체의 유무를 확인할 수 있다. 그림 7은 위에서 설명한 방식으로 제조된 GdLS와 LAB 샘플을 보여준다.

섬광용액의 대량생산

RENO 실험에서는 중성미자 표적에 16톤의 GdLS와 감마 캐처에 29톤의 LS를 두 개의 동일한 검출기에 각각 채워야 한다. 한 번에 많은 양의 섬광용액을 만드는 것은 장비의 크기와 경제적인 면에서 어려운 일이고, 또한 한 번의 실수로 값비싼 재료들을 버리게 되는 결과를 초래할 수 있다. RENO 실험의 경우에는 한 번에 제조하고 취급할 수 있는 적당한 양으로 GdLS는 4톤 LS는 2톤으로 정했다. 특히 실험의 계통오차를 줄이기 위해서 GdLS는 한 곳에서 만들고 똑같이 나누어서 두 개의 검출기에 채워야 한다. 반면 LS는 양쪽 검출기에 동일한 설비를 갖추어 제조한다. 2톤 이상의 섬광용액을 만들기 위해서는 우선 농축되어진 주용액을 만들고 이를 적당히 희석해서 제조한다. 그림 8은 RENO 실험에 사용될 액체섬광물질을 제조하는 장비들과 이를 검출기까지 운송하는 설비의 설계도로 현재 제작단계에 있다. 그림 8에서 1번과 7번은 각각 LAB와 mineral oil 저장통이다. 2번과 3번은 Gd-LAB 주용액을 제조하는 혼합기이고 4번은 LS 주용액을 제조하기 위한 혼합기이다. GdLS는 2번과 3번에서 제조된 Gd-LAB 주용액과 4번에서 제조된 LS 주용액을 5번에서

Fig. 8. P&ID of mass production system and liquid handling system for GdLS, LS and mineral oil.

Fig. 9. Mixing tank for mass production of Gd-LAB master solution for GdLS.

LAB으로 희석해서 만든다. 6번에서는 LS 주용액을 LAB으로 희석해서 LS를 제조한다. 그림 9는 제작이 완료된 Gd-LAB 주용액을 만드는 혼합기이다. Gd는 금속과 반응하기 때문에 통의 재료는 아크릴이고 교반기는 중화된 TMHA 수용액과 Gd 수용액을 잘 섞어 Gd 유기금속이 만들고 LAB에 용해되는 것을 도와준다.

나오는 글

RENO 실험에서는 표적에 16톤의 가돌리늄이 용해된 섬광용액이 사용되고, 감마캐처에는 섬광용액이 채워진다. 섬광용액으로는 선형알킬벤젠을 기반으로 한다. 선형알킬벤젠은 높은 빛 방출량, 낮은 흡광도, 긴 감쇄거리를 가지고 있으며 인체와 환경에 무해하며, 국내 생산으로 가격이 저렴하여 비용 절감 효과를 기대할 수 있다. RENO에서는 선형알킬벤젠을 기반으로 한 섬광용액을 사용하는데, PPO는 3 g/ℓ, bis-MSB 양은 30 mg/ℓ일 때, 빛 방출량이 최대가 되었다. 또한, Gd 유기금속을 만들어 선형알킬벤젠에 용해하였고, 안정적임을 확인하였다.