

고온 LiCl-KCl 용융염 내 Tb(III) 원소의 농도에 따른 형광분광 특성 분석

김봉영, 이동형, 윤종일

한국과학기술원, 대전시 유성구 과학로 335

rsyk@kaist.ac.kr

1. 서론

사용후 핵연료 건식 처리의 전해정련 공정과 전해 제련 공정은 LiCl-KCl 용융염을 전해매질로 하여 고온에서 진행되며 공정의 효율을 증대시키기 위해 실제 고온 전해매질 내 란타늄 및 악티늄 원소의 화학적 거동에 대한 연구가 필수적이다.

본 논문에서는 고온 LiCl-KCl 용융염 내 Tb(III)의 특성 연구를 위해 시간분해 레이저 유도 형광분광기술(TRLFS, time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy)을 이용하여 Tb(III)의 농도에 따른 형광분광 특성을 분석하였다.

2. 본론

2.1 실험

TRLFS 실험은 글러브 박스 내 고순도 아르곤 가스 분위기(99.999 % Ar, H₂O and O₂ < 1ppm)에서 이루어졌으며 글러브 박스와 연결된 고온용광로를 작동하여 실험 온도를 540 °C 로 일정하게 유지시켰다. 테르븀 시료는 LiCl-KCl 염(Sigma-Aldrich 99.99% purity, 44 wt.% LiCl)에 TbCl₃(Sigma-Aldrich 99.99% TbCl₃ powder)를 녹여 제조하였고 시료의 Tb(III) 이온 농도는 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)으로 분석하였다. 형광 스펙트럼은 266 nm 파장의 Nd:YAG 레이저 (Continuum, Surelite-20)를 광원으로 ICCD (intensified charge coupled device, Andor Technology, iStar) 와 Czerny-Turner 분광계 (Andor Technology, shamrock sr-303i)를 결합한 시스템을 이용하여 광로 1 cm 의 석영 셀에서 측정하였다.

2.2 결과 및 논의

고온(540 °C) LiCl-KCl 용융염내 Tb(III)의 형광 스펙트럼을 측정한 결과 ⁵D₃ 와 ⁵D₄ 에서 ⁷F_J (J = 0,...,6) 에너지 준위로의 복사전이에 의한 방출선이 측정되었다. 그림 1에 농도에 따른 형광스펙

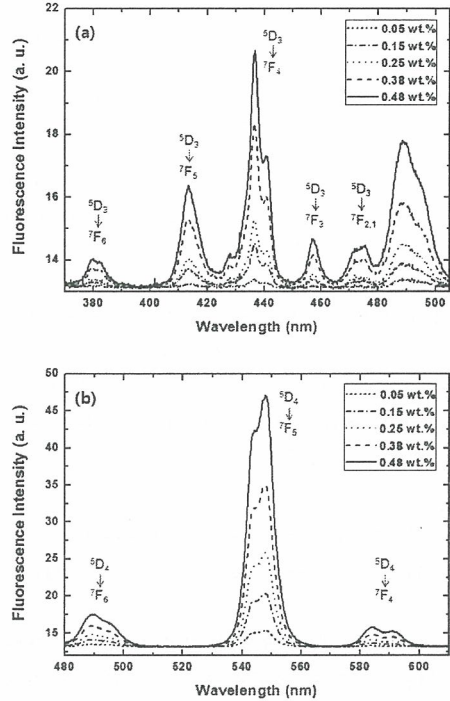


Fig. 1. Fluorescence spectra of Tb(III) in the concentration range from 0.05 wt.% to 0.48 wt.% by (a) ⁵D₃ → ⁷F_J (J = 1,...,6) and (b) ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 4,...,6) transition at 540 °C

트럼을 비교하였다. Tb(III) 농도가 증가함에 따라 ⁵D₃ 와 ⁵D₄ 의 전이에 의한 형광스펙트럼의 세기는 강해진다. Tb(III) 농도 변화에 따라 복사전이 방출선들간의 형광세기 비율이 일정하여 가장 강한 세기를 갖는 ⁵D₃ → ⁷F_{4,5} 와 ⁵D₄ → ⁷F₅ 복사전이 스펙트럼만을 이용하여 Tb(III) 농도에 따른 형광세기 곡선을 그렸다 (그림 2). 그러나 농도가 증가함에 따라 선형적으로 형광세기가 증가하는 일반적인 특성과는 달리 선형에서 크게 벗어난 결과를 얻었다. 이와 함께 Tb(III)의 형광수명이 고온의 LiCl-KCl 내에서는 농도가 증가함에 따라 증가하는 이상 현상이 나타났다. 형광수명의 증가는 형광세기 증가에 영향을 주므로 측정된 형광수명으로 보정된 형광세기는 Tb(III) 농도가 증가

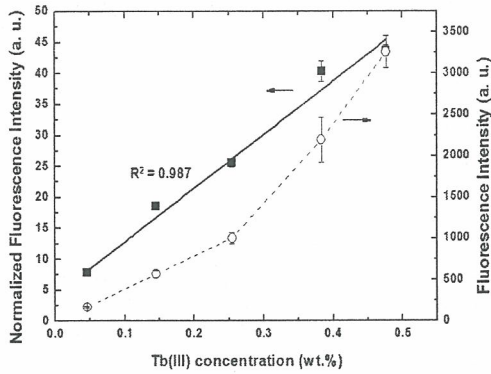
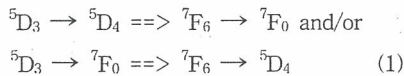


Fig. 2. Calibration curve with and without normalizing the fluorescence intensity ($^5D_3 \rightarrow ^7F_{4,5}$ and $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) to lifetime

함에 따라 선형적으로 증가하는 결과를 나타냈다. Tb(III)의 경우 높은 농도에서 Tb(III) 이온간의 여기상태와 바닥상태의 공명에 의해 교차완화(cross relaxation) 현상이 일어나며 기전은 다음 식으로 표현된다 [1,2].



낮은 농도에서는 5D_3 전이에 의한 방출선이 강하게 나타나고 농도가 높아질수록 교차완화에 의해 5D_3 에서 5D_4 전위로 완화된 비율이 높아져 5D_4 전이에 의한 방출선이 강해지게 된다 [3]. 그러나

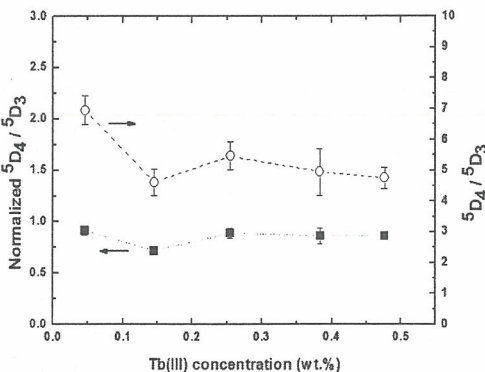


Fig. 3. Fluorescence intensity ratio of 5D_4 to 5D_3 with and without normalizing to lifetime as a function of Tb(III) concentrations

본 연구의 실험환경에서는 농도 증가에 따라 5D_4 과 5D_3 형광 세기의 비가 크게 변화되지 않아 교차완화현상이 관찰되지 않았다(그림 3). 이는 교차완화현상이 온도와 관련되어 일정 온도 이상에서는 더 이상 5D_4 와 5D_3 전이에 의한 형광 세기의 비가 변화되지 않는 실험결과와 관계된다 [4]. 이에 대한 정확한 분광기전의 이해를 위해 추가적인 실험이 진행되고 있다.

3. 결론

시간분해 레이저 유도 형광 분광법을 이용하여 고온 LiCl-KCl 용융염 내 녹아있는 Tb(III)의 형광특성 연구를 수행하였다. Tb(III) 형광수명은 농도가 증가함에 따라 증가되며 이를 보정한 형광 세기는 Tb(III) 농도와 선형적인 관계를 갖는다. 본 실험 조건에서는 Tb(III) 농도 증가에 따른 공명완화현상이 나타나지 않았으며 이는 온도에 의한 영향으로 추정된다. 이에 대한 정확한 기전을 알기 위해 추가적인 연구가 필요하다.

4. 감사의 글

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

5. 참고문헌

- [1] Progress in Solid State Chemistry, Vol. 18, No. 2, pp. 79-171, 1988
- [2] Physica B, Vol. 391, pp. 339-343, 2007
- [3] The Journal of Chemical Physics, Vol. 44, No. 9, pp.3514-3522, 1966
- [4] 한국방사성폐기물학회, 2010년 춘계학술발표회 논문요약집 수록 예정, 2010