

## 고온 LiCl-KCl 용융염 내 란탄족 원소의 분광 특성 분석

윤종일, 김봉영

한국과학기술원, 대전시 유성구 과학로 335

[jiyun@kaist.ac.kr](mailto:jiyun@kaist.ac.kr)

### 1. 서론

고온 LiCl-KCl 용융염에 녹아있는 란탄족 원소의 산화수 및 화학종 규명과 같은 화학 거동 연구는 파괴로 전해정련 및 전해제련 공정의 성능 평가 및 향상에 중요한 요소로 작용한다.

그동안 용융염 내 란탄족 원소에 대한 연구는 상온 조건에서 형광 분광분석을 통한 화학 거동 연구가 수행되었으며 고온 용융염 조건에서는 흡수분광을 통한 분석이 이루어졌으나 이러한 측정방식으로는 고온 용융염 내 화학 거동을 설명하기에는 한계가 있었다. 그러나 최근 연구결과 고온 LiCl-KCl 용융염에서 란탄족 원소들의 형광을 이용한 분광분석이 가능해지면서 [1,2] 형광스펙트럼 및 형광수명 분석을 통해 산화환원 거동 및 화학종 구분 등 더욱 명확한 화학 거동 평가가 이루어지게 되었다.

본 연구에서는 고온 LiCl-KCl 용융염 내 다양한 란탄족 원소들(Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)의 화학적 특성을 시간분해 레이저 유도 형광분광기술(TRLFS, time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy) 및 흡수분광기술을 이용하여 분석하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험

시료제조 및 분광실험은 글러브 박스 내 고순도 아르곤 가스 분위기(99.999 % Ar, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> < 1 ppm)에서 이루어졌다. 고온용광로는 글러브 박스 하단에 연결되어있으며 분광실험을 위한 세 개의 창이 부착되어 있다. 자세한 실험장치 구성은 참고문헌에 설명되어 있다[1].

TRLFS 실험은 266 nm 와 355 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 측정하였다.

흡수분광 스펙트럼은 듀테륨과 텅스텐 램프를 광원으로 하는 분광계(SCINCO, S-4100)와 600

μm 지름의 광섬유 다발을 연결한 시스템을 이용하여 광로 1 cm 석영 셀에서 측정하였다.

#### 2.2 결과 및 논의

그림 1은 500 °C 고온에서 측정한 LiCl-KCl 용융염 내 란탄족 원소들의 흡수스펙트럼이다. 고온 용융염에서 측정된 흡수스펙트럼은 문헌자료와도 일치하며 Gd(III)과 Tb(III)의 경우 문헌에서 측정되지 않은 흡수띠도 본 실험을 통해 관측되었다 [3].

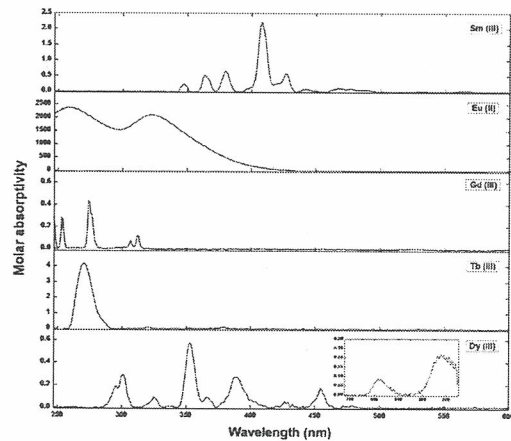


Fig. 1. Absorption spectra of various lanthanides (Sm(III), Eu(II), Gd(III), Tb(III), and Dy(III)) in molten LiCl-KCl eutectic at 500 °C.

이렇게 측정된 흡수분광 스펙트럼을 바탕으로 각 란탄족 원소마다 적합한 레이저 파장을 선택하여 TRLFS 실험의 광원으로 이용하였다. Eu(II) 과 Tb(III)은 266 nm 파장의 레이저를 광원으로 이용하였으며 Dy(III)의 경우 355 nm 파장의 광원으로 형광스펙트럼을 관측하였다.

Eu(III)의 형광스펙트럼 측정 결과  $4f^65d(E_g) \rightarrow {}^8S_{7/2}$  복사전이에 의한 스펙트럼이 측정되어 Eu(III)이 고온 용융염 내에서 Eu(II)로 환원됨을 확인하였다. 그림 2는 온도에 따른 Eu(II) 형광스펙트럼의 변화를 보여주며 온도 변화에 따라 장

과장과 단과장으로 스펙트럼이 이동하는 것을 알 수 있다. 이러한 Eu(II)의 온도에 따른 형광스펙트럼 변화 및 형광수명 분석을 통해 고온에서 Eu(II)이 적어도 두 종류 이상의 화학종으로 존재함을 확인하였다. 기존의 Nd(III) 연구에서도 형광수명 측정을 통해 고온 용융염 내에 두 종류의 Nd(III) 염화 착물이 존재함을 논의하였다 [4].

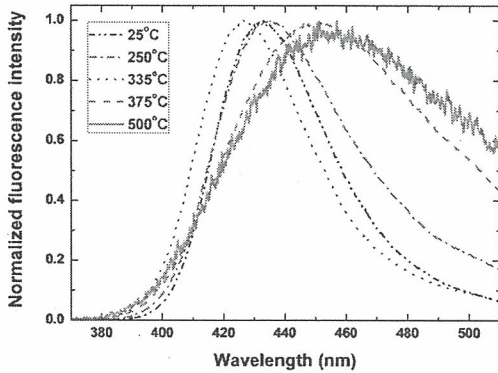


Fig. 2. Normalized fluorescence spectra of Eu(II) in LiCl-KCl at different temperatures.

Tb(III)과 Dy(III)의 형광스펙트럼 및 형광수명 측정 결과 Eu(II), Nd(III) 경우와는 달리 고온 LiCl-KCl 용융염 내에서 단일종의 염화 착물로 존재함을 확인하였다. Tb(III)의 형광스펙트럼은  $^5D_3$ 와  $^5D_4$ 에서  $^7F_J$  ( $J = 0, \dots, 6$ ) 에너지 준위로의 복사 전이에 의한 방출선이 측정되었으며 온도에 대한 특이성은 나타내지 않고 고온 LiCl-KCl에서 농도에 따라 형광수명이 증가하는 이상현상을 나타냈다[1]. Dy(III)의 경우  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$  ( $J=9, \dots, 15$ ) 복사 전이에 의한 형광스펙트럼과 함께 수용액에서는 측정되지 않는  $^4F_{7/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$  ( $J=7, \dots, 13$ ) 복사 전이에 의한 형광스펙트럼이 관측되었으며 온도가 증가함에 따라  $^4F_{7/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$  ( $J=7, \dots, 13$ )에 의한 스펙트럼의 형광세기가 증가하는 특성을 보였다.

### 3. 결론

고온 LiCl-KCl 용융염 내 다양한 란타늄 원소(Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)의 화학적 특성을 TRLFS 및 흡수분광기술을 이용하여 분석하였다. Eu(III)은 고온 LiCl-KCl 용융염 내에서 Eu(II)로 환원되며 온도에 따른 Eu(II)의 형광 스펙트럼의 이동 및 형광수명 분석을 통해 Eu(II)이 두 종류 이상의 염화착물로 존재함을 알았다. Tb(III)과 Dy(III)의 경우 단일종의 염

화물로 존재함을 확인하였고 각각은 농도변화와 온도변화에 따른 특징적인 현상을 나타냈다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 2011년도 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 중견연구자지원사업 및 EEWS 사업의 일환으로 수행되었습니다. (EEWS: Energy, Environment, Water, and Sustainability)

### 5. 참고문헌

- [1] Electrochemistry Communications, Vol. 12, No. 8, pp. 1005-1008, 2010.
- [2] Chemical Physics Letters, Vol. 501, No. 4-6, pp. 300-303, 2011.
- [3] Analytical Chemistry, Vol. 33, No. 9, pp. 1235-1240, 1961.
- [4] 한국방사성폐기물학회, 2010년 추계학술발표회 논문요약집, pp.219-220, 2010.