

고온 LiCl-KCl 용융염내 Tb(III)의 형광수명 연구

김봉영, 윤종일

한국과학기술원, 대전시 유성구 과학로 335

rsyk@kaist.ac.kr

1. 서론

파이로 전해정련 및 전해제련 공정의 성능 향상을 위해 고온 LiCl-KCl 용융염에서 전기화학분석을 이용한 란타늄 원소의 열역학데이터 도출 및 분광기술을 이용한 화학 거동 연구가 진행되고 있다. 최근 들어 LiCl-KCl 용융염에서 흡수분광 및 시간분해 레이저 유도 형광분광(TRLFS, time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy)을 이용한 란타늄 원소의 산화수 및 화학종 규명연구가 Nd, Eu, Tb를 중심으로 발표되고 있다 [1-4]. 고온 LiCl-KCl 용융염에서 ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, \dots, 6$) 와 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, \dots, 6$) 복사전이에 의한 Tb(III)의 형광스펙트럼이 측정되며 Tb(III)의 농도가 증가함에 따라 형광수명이 증가하는 이상 현상을 관측하였으나 현재까지 정확한 원인을 밝히지 못하고 있다 [1]. 본 연구에서는 고온 LiCl-KCl 용융염 매질 내에서만 나타나는 Tb(III) 형광 수명 증가의 분광기전의 이해를 위해 수행된 형광실험결과에 대해 논의한다.

2. 본론

2.1 실험

TRLFS 실험 및 시료제조는 글러브 박스 내 고순도 아르곤 가스 분위기(99.999 % Ar, H₂O and O₂ < 1 ppm)에서 이루어졌으며 고온용광로는 글러브 박스 하단에 연결되어있다. 모든 실험은 500°C에서 진행되었다. 자세한 실험장치 구성은 참고문헌에 설명되어 있다[1].

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.

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 분

광계(Andor Technology, Shamrock SR-303i)를 결합한 시스템을 이용하여 스펙트럼 및 형광수명을 측정하였다.

2.2 화학적 평형

그림 1은 TbCl₃의 용융시간에 따른 Tb(III)의 형광 수명으로 보정된 형광 세기 변화 그래프이다. 5D_3 와 5D_4 전이에 의한 형광 스펙트럼 모두 약 600분이 지난 후에 평형에 이르는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Tb(III)이 고온 염화염에서 화학적 평형에 도달하기 위해 충분한 용융시간이 필요함을 의미한다. 용융염 내 Tb(III) 농도가 증가할수록 평형까지 이르는 시간도 증가한다. 이러한 현상은 Eu(II)과 Dy(III)의 형광실험에서도 확인되었다.

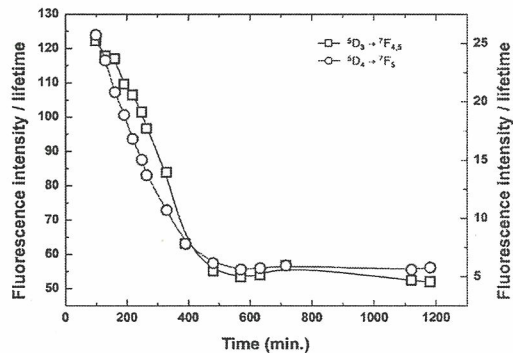


Fig. 1. Normalized fluorescence intensity to fluorescence lifetime of Tb(III) for the ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{4,5}$ and ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transitions as a function of reaction time in molten LiCl-KCl eutectic at 500 °C and 0.67 wt.% ($\lambda_{\text{ex}} = 266$ nm).

2.3 레이저 파장에 따른 형광수명 변화

그림 2는 농도에 따른 형광수명을 266 nm와 355 nm의 각기 다른 광원을 이용하여 측정한 결과이다. 레이저 에너지는 10 mJ로 같은 조건에서 측정되었다. 두 경우 모두 형광수명이 증가하는 문턱농도가 존재하며 문턱농도 이하에서는 형광수명이 일정하다. 355 nm 레이저 파장을 광원으로

이용할 경우 266 nm를 광원으로 이용할 때 보다 더 높은 문턱농도 값을 나타낸다. 이는 고온 LiCl-KCl 용융염 내 Tb(III)의 흡수스펙트럼에서 266 nm 파장이 355 nm보다 흡광계수가 높아 [5] 여기되는 전자의 양이 더 많은 것과 관계한다. 이러한 관련성을 실험적으로 확인하기 위해 각 광원에서의 측정된 문턱농도에서 형광세기를 비교한 결과 비슷한 형광세기를 보임을 확인하였다.

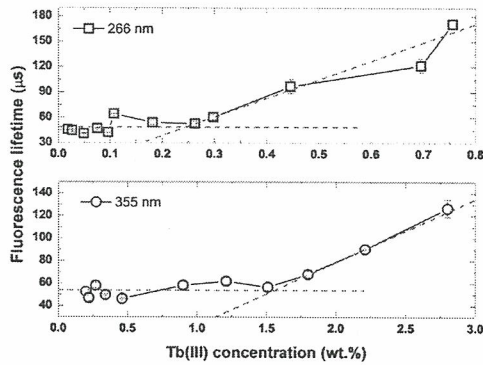


Fig. 2. Fluorescence lifetime as a function of Tb(III) concentration in LiCl-KCl using (a) 266 nm excitation source and (b) 355 nm excitation source.

3. 결론

시간분해 레이저 유도 형광 분광을 이용하여 고온 LiCl-KCl 용융염 내 녹아있는 Tb(III)의 형광세기 및 형광수명을 분석하였다. 고온 염화염 내에서 Tb(III)은 평형에 도달하기 위해 충분한 용융시간이 필요하며 Tb(III) 농도가 증가함에 따라 평형에 이르는 시간도 증가한다. 266 nm와 355 nm 레이저 파장을 광원으로 하여 Tb(III) 농도에 따른 형광수명을 분석한 결과 Tb(III)의 형광수명이 특정 문턱농도 이상에서 증가하고 이하에서는 일정한 값을 갖으며 문턱농도는 여기되는 전자의 양과 관계됨을 확인하였다.

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] 한국방사성폐기물학회, 2010년 추계학술발표회 논문요약집, pp.219-220, 2010.
- [3] Chemical Physics Letters, Vol. 501, No. 4-6, pp. 300-303, 2011.
- [4] Journal of Nuclear Materials, Vol. 409, No. 3, pp. 188-193, 2011.
- [5] 한국방사성폐기물학회, 2011년 추계학술발표회 논문요약집 수록 예정, 2011.