

금속산화물 표면의 숙성 및 결정성이 Eu(III) 흡착에 미치는 영향

이규환, 박경균, 조혜륜, 정의창
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 nkpark@kaeri.re.kr

1. 개요

광물표면에서 화학흡착에 관여하는 자리는 결정결함 등으로 생성된 영구 음전하자리와 양성자해리할 수 있는 수산작용기이다. 양이온은 영구 음전하자리와 정전기적으로 상호작용하거나 양성자해리할 수 있는 수산작용기와 표면착물을 형성하는 방법으로 흡착된다. 음이온은 수산작용기와 리간드 치환하는 방법으로 흡착된다. 따라서 양이온과 음이온의 흡착거동은 표면 수산작용기가 존재하는 금속원소 자리의 결정구조에 따라 서로 다른 거동을 보일 수 있다. 본 연구에서는 금속산화물의 결정성과 표면의 숙성이 Eu(III) 이온의 흡착에 미치는 영향을 측정하였다. Eu(III) 이온과 착물을 형성하는 피콜린산이 흡착에 미치는 영향도 함께 측정하였다.

2. 실험

표면숙성 영향을 측정하기 위해 증류수처리하지 않은 비숙성 TiO₂(anatase)와 증류수에 30일 이상 담아두었던 숙성 TiO₂를 흡착제로 사용하였으며, 결정성의 영향을 측정하기 위해 결정성(alpha)과 비결정성(Brockmann, acidic, 증류수 세척) Al₂O₃을 사용하였다. 산화물, Eu(III) 및 피콜린산 농도는 각각 10 g/L, 0.1 mM 및 0.5 mM을 유지하였고, 이온강도는 0.1 M(NaClO₄)을 유지하였다. 실온의 아르곤 분위기에서 용액의 pH를 변화시켰다. 평형상태에서 용액 중에 존재하는 Eu(III) 및 피콜린산의 농도를 각각 ICP-AES 및 UV-Vis 측정법으로 정량하고 흡착율(= 흡착으로 제거된 농도/가해준 농도)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속산화물의 숙성이 흡착에 미치는 영향

피콜린산이 존재하거나 존재하지 않는 조건에서 측정된 비숙성 및 숙성 TiO₂에 대한 Eu(III) 이온의 흡착률을 pH 함수로 그림 1에 나타내었다. Eu(III) 흡착면 pH가 비숙성 및 숙성 TiO₂에 대해서 각각 3.2와 5.2에서 나타났다. 흡착율의 감소는 숙성에 의해 TiO₂ 표면의 결정성이 증가한 것을 의미한다. pH가 증가할 때 비숙성 TiO₂와 나트륨을 가하지 않은 숙성 TiO₂ 경우에 흡착면 pH 이상에서 급격한 흡착률 증가를 보였다. 이것은 TiO₂ 표면에 pH와 무관하게 흡착하는 영구 음전하 자리와 pH에 의존하여 양성자 해리하는 자리가 함께 존재하는 것을 나타낸다. 피콜린산이 비숙성 TiO₂에서는 흡착에 영향을 주지 않았으나 숙성 TiO₂에서는 흡착면 pH 이상에서의 흡착을 감소시켰다. pH에 따른 흡착률 변화와 Eu(III)-피콜린산 화학종 변화(그림 2)를 비교하면 비숙성 TiO₂ 경우에는 Eu(III)-피콜린산 착물 생성보다 흡착률이 더 낮은 pH에서 증가하기 때문이며

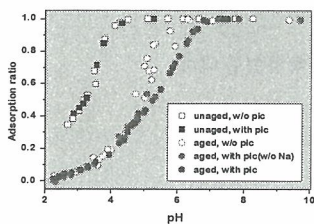


Fig. 1. Adsorption of Eu(III) on TiO₂ surface.

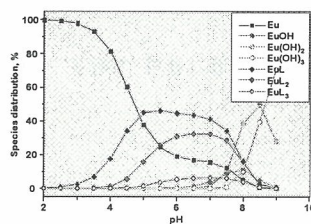


Fig. 2. Eu(III) species distribution. [Eu(III)]_{tot}=0.1 mM, [picolinate]_{tot}=0.4 mM.

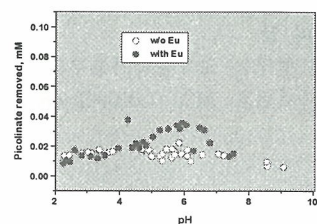


Fig. 3. Adsorption of picolinic acid on TiO₂ surface.

숙성 TiO₂ 경우에는 흡착이 Eu(III)-피콜린산 착물 생성과 경쟁하기 때문이다. Eu(III) 이온이 존재할 때와 존재하지 않을 때의 숙성 TiO₂에 대한 피콜린산 흡착량의 pH 의존성을 그림 3에 나타내었다. Eu(III) 이온이 존재하면 pH 6 부근에서 피콜린산 흡착이 약간 증가하는 것을 보이고 있다. 이 결과는

피콜린산이 TiO_2 표면에서 $Eu(III)$ 이온과 삼성분 표면착물을 형성하기는 하지만 흡착을 증진시키지는 못했음을 나타낸다.

3.2. 금속산화물의 결정성이 흡착에 미치는 영향

결정성 및 비결정성 Al_2O_3 에 대하여 pH에 따른 $Eu(III)$ 흡착률 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. 피콜린산이 존재하지 않을 때, $Eu(III)$ 의 흡착면 pH가 결정성과 비결정성 Al_2O_3 에 대해 각각 5.5와 6.7 값에서 나타나고 있다. 이것은 결정성 Al_2O_3 보다 비결정성 Al_2O_3 가 $Eu(III)$ 를 잘 흡착하는 모서리 Al-OH 작용기를 더 많이 가진 것을 나타낸다. 피콜린산이 비결정성 Al_2O_3 에서는 흡착에 거의 영향을 미치지 못하지만 결정성 Al_2O_3 에서는 흡착면 pH를 6.7에서 7.2로 증가시켰다. 이것은 흡착면 pH 부근에서 많은 $Eu(III)$ 이온이 착물 화학종으로 존재하기 때문이다(그림 2 참조). $Eu(III)$ 이온이 존재하거나 존재하지 않는 여러 pH 조건에서 측정된 피콜린산의 흡착률을 그림 4에 나타내었다. 결정성 Al_2O_3 의 경우에는 피콜린산의 흡착을 무시할 수 있으므로 수산 작용기의 치환이 어려움을 나타내며, $Eu(III)$ 의 삼성분 표면착물도 생성되지 않은 것을 나타낸다. 비결정성 Al_2O_3 의 경우에는 pH 5 부근에서 최대값을 보이는 흡착이 나타났다. 표면 수산 작용기와 음이온 교환에 의한 흡착이 크게 일어났음을 나타낸다. 흡착된 $Eu(III)$ 의 형광특성을 측정했을 때, $\equiv AlO-Eu-picolinate$ 의 삼성분 표면착물에 의한 에너지 전달을 확인하였다. 그러나 그림 4에서 피콜린산에 의한 흡착면 pH의 변화를 발견할 수 없으므로 삼성분 표면착물이 흡착을 증가시키지는 못했음을 알 수 있다.

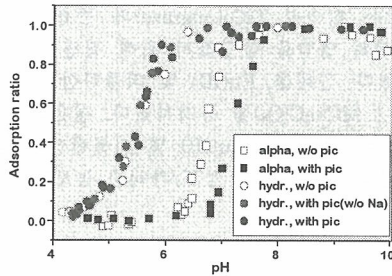


Fig. 4. Adsorption of $Eu(III)$ on Al_2O_3 surface.

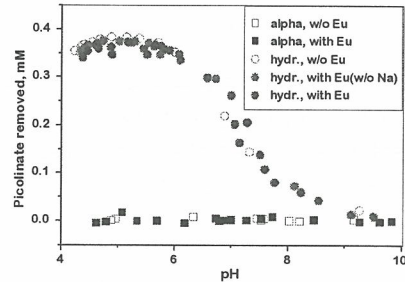


Fig. 5. Adsorption of picolinic acid on Al_2O_3 surface.

4. 결론

증류수 처리하지 않은 비숙성 TiO_2 보다 증류수에서 숙성된 TiO_2 가 표면의 결정성이 증가하여 $Eu(III)$ 의 흡착면 pH가 증가한다. 비결정성 Al_2O_3 은 결정성 Al_2O_3 보다 낮은 pH에서 $Eu(III)$ 을 흡착하기 때문에 흡착면 pH가 피콜린산의 영향을 받지 않으며 음이온 교환에 의한 피콜린산의 흡착이 나타난다. 결정성 Al_2O_3 은 높은 pH에서 $Eu(III)$ 의 흡착이 증가하기 때문에 피콜린산 착물 화학종 생성과 경쟁하여 흡착면 pH가 증가하며 음이온교환에 의한 피콜린산 흡착은 나타나지 않는다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발기금의 지원을 받아 수행하였습니다.

(과제번호: M20703010002-08M0301-00210).