

능면체 결정구조의 자성 Nickel Hexacyanoferrate의 합성과 구조 및 세슘 흡착 거동 특성

조영진, 박태홍*, 윤영상, 배상은

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*parktae@kaeri.re.kr

1. 서론

2011년 Fukushima 원전사고로 많은 방사성 핵종들이 자연환경으로 유출되면서, 지금에 이르기까지 많은 문제들을 야기하고 있다 [1]. 특히, 핵분열의 주요 생성물 중에 하나인 세슘 (^{137}Cs)은 30.2년의 반감기와 고평방성을 갖고 있기 때문에 중요한 관심과 처리가 필요한 핵종이다. 따라서, 많은 연구자들이 오염된 환경으로부터 세슘을 제거하기 위하여, 다양한 흡착시스템과 방법들을 개발하고 있다. 특히, 최근 자기장을 이용하여 오염수에서 방사성 핵종을 제거하는 방법이 많은 관심을 끌고 있는데, 세슘을 제거하기 위해 Prussian blue (PB) 또는 그 유도체들을 포함하는 자성입자를 활용한 연구들이 진행되고 있다 [2]. 현재까지 연구되고 있는 PB 및 그 유도체 기반 자성 흡착시스템들은 외부자석에 의해 분리가 가능하도록 산화철과 같은 자성나노입자를 합성하여 첨가하는 것 뿐만 아니라, 지지체를 함께 사용하기 때문에 합성과정의 복잡하고, 지지체에 의해 PB 및 그 유도체가 자성과 세슘의 흡착성을 감소시키는 문제점들을 갖고 있다. 이에 본 연구에서는 추가적인 자성나노입자 및 지지체를 사용하지 않고도, 상온에서 자기장으로 Cs를 흡착할 수 있는 능면체 결정구조의 PB 유도체를 개발하여 그 구조적, 전기적 특성 및 Cs 흡착 거동 연구를 하였다.

2. 본론

2.1 능면체 결정구조의 자성 nickel hexacyanoferrate (NiPB)의 합성

$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (4.84 g, 10 mmol)와 7 g NaCl을 175 mL 증류수에 녹인 용액에 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.69 g, 10 mmol)를 175 mL 증류수에 녹인 용액을 천천히 가한 후, 상온에서 72 시간 동안 교반하여 반응시킨다. 반응 후, 침전물을 원심 분리해서 회수 하고, 증류수로 3번 린스한 후, 공기 중에서 건조시켜 nickel hexacyanoferrate (NiPB)를 얻었다. 합성된 NiPB를 증류수에 분산 시킨 후,

정해진 온도와 시간에서 수열반응을 시킨다. 반응 종료 후, 반응액을 제거하고, 증류수로 3번 린스하고, 24 시간 동안 진공건조 시켜, 최종적으로 상온에서 자성을 갖는 능면체 결정구조의 NiPB를 얻었다.

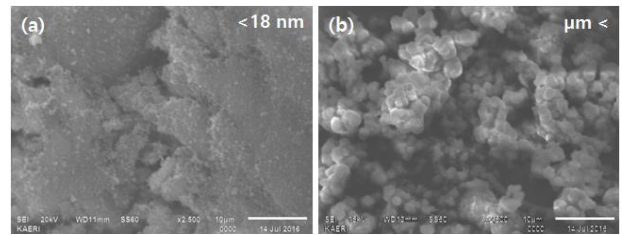


Fig. 1. SEM images of NiPB (a) and magnetic NiPB (b).

2.2 결과 및 고찰

FT-IR, Raman, XPS, SEM 및 EDS, ICP-AES, SQUID-VSM, ICP-MS 등을 이용하여 물질의 구조 및 자성, 세슘 흡착 특성을 평가하였다. 합성한 NiPB의 경우, 18 nm 이하의 사이즈를 갖고 있고, 자성 NiPB는 수백나노미터부터 마이크로미터의 사이즈를 갖고 있다 (Fig. 1.).

Fig. 2는 NiPB와 자성 NiPB의 XRD 분석 결과를 보여준다. 자성 NiPB의 경우, NiPB의 전형적인 XRD peaks의 2θ 값 24.5, 39.5, 50, 57에서 splitting 되면서, 능면체 결정구조로 변형되었다.

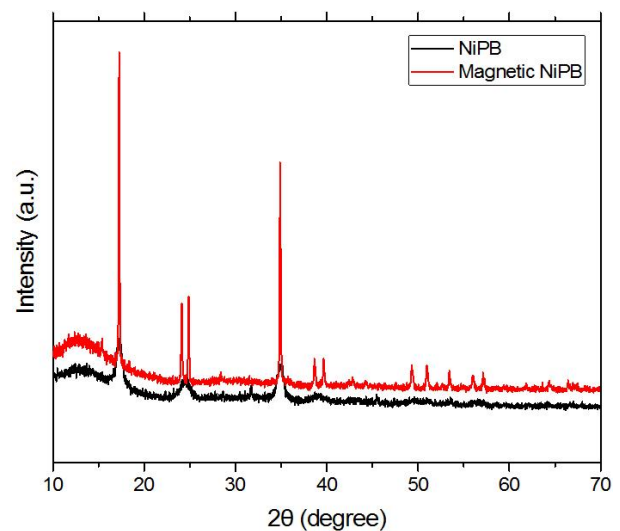


Fig. 2. XRD patterns of NiPB and magnetic NiPB.

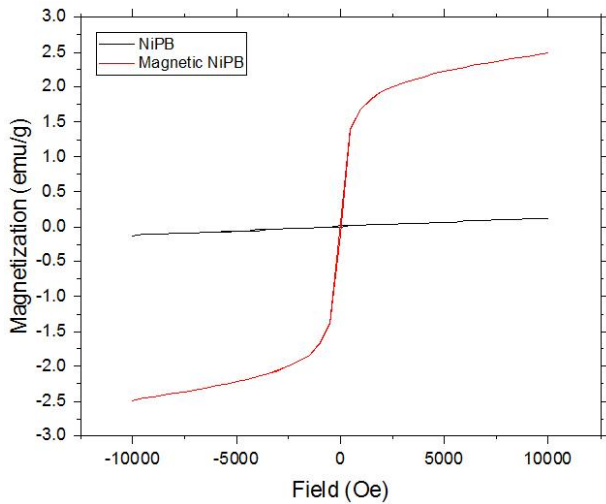


Fig. 3. Magnetization curves of NiPB and magnetic NiPB at room temperature via SQUID-VSM analysis.

Fig. 3은 SQUID-VSM으로 상온에서 NiPB와 능면체 결정구조의 자성 NiPB의 magnetization을 측정된 결과를 보여준다. 상온에서 NiPB는 전형적인 상자성 거동을 보이나, 외부 자장에 의한 자화율은 매우 낮음을 알 수 있다. 한편, 수열반응으로 얻어진 능면체 결정구조의 자성 NiPB는 외부 자장에 의해 S자 모양의 자화 특성을 보이고, 10000 Oe에서 약 2.5 emu/g의 M_s 값을 보인다. 특히, 능면체 결정구조의 자성 NiPB의 경우, hysteresis가 없는 초상자성(superparamagnetism) 성질을 보여줌으로써, 자석분리에 더 유리한 조건을 갖고 있다.

Fig. 4는 자성 NiPB의 세슘에 대한 adsorption isotherm 결과를 보여준다. 이 결과는 Langmuir 모델에 잘 맞고, 102 mg/g의 Cs adsorption capacity를 보여준다. 또한, 25 mg/L 농도의 세슘용액에서 99.99%의 세슘 흡착 효율과 높은 distribution coefficient ($K_d = 142731$)를 갖고 있다.

3. 결론

본 연구에서 자성나노입자 및 지지체와 같은 첨가 물질을 사용하지 않고, 상온에서 그 자체로 자성을 갖는 능면체 결정구조의 NiPB를 합성하였다. 개발된 자성 NiPB는 세슘흡착 실험에서 99.99%의 흡착 효율 및 102 mg/g의 Cs adsorption capacity를 보였다. 본 연구에서의 결과들은 기존의 자성흡착제들과 비교하여 세슘 제거 성능이 크게 향상되었고, 자성흡착제의 합성과정의 간단하기 때문에, 관련분야의 현장 및 연구에서 크게 기여할 것으로 예상된다.

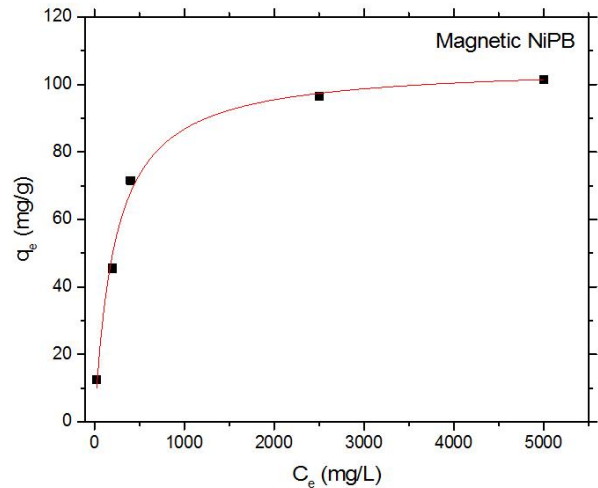


Fig. 4. Adsorption isotherm profile of magnetic NiPB.

4. 감사의 글

본 연구는 정부(미래창조과학부) 재원을 지원 받아 한국원자력연구원 창의연구사업의 일환으로 수행하였습니다.

5. 참고문헌

- [1] T. J. Yasunari, A. Stohl, R. S. Hayano, J. F. Burkhart, S. Eckhardt and T. Yasunari, "Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to Fukushima nuclear accident", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 108(49), 19530-19534 (2011).
- [2] H. Yang, H. Li, J. Zhai, L. Sun, Y. Zhao and H. You, "Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil", *Chem. Eng. J.*, 246, 10-19 (2014).