



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052254
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) B01J 20/20 (2017.01)
C01C 3/12 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/043 (2013.01)
B01J 20/205 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0154486
(22) 출원일자 2015년11월04일
심사청구일자 2015년11월04일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
장성찬
대전광역시 서구 도산로 11, 107동 301호(도마동, 효성타운아파트)
허윤석
인천광역시 남구 소성로 72, 13동 304호(학익동, 장미아파트)
노창현
대전광역시 유성구 은구비남로 55, 707동 2204호(지족동, 열매마을7단지)
(74) 대리인
김순웅

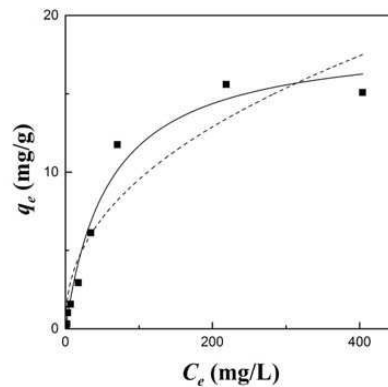
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 PB/RGOF 복합체의 제조방법 및 이렇게 제조된 PB/RGOF 복합체

(57) 요약

본 발명은 PB/RGOF(prussian blue/reduced graphene oxide foam) 복합체의 제조방법, 이렇게 제조된 PB/RGOF 복합체 및 이를 이용한 방사성 세슘의 제거방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 간단한 수열반응에 의해 GO 시트 상에 PB 나노입자를 증착시킴으로써 넓은 표면적과 복합체 내부에 분산된 PB 나노입자에 의해 오염수에 존재하는 방사성 세슘을 효과적으로 제거할 수 있는 PB/RGOF 복합체의 제조방법, 이렇게 제조된 PB/RGOF 복합체 및 이를 이용한 방사성 세슘의 제거방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C01C 3/12 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 52400-01

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 방사선융합기술(공동응용)

연구과제명 방사성 핵종 광물화를 위한 3D 다공성 흡착제 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2015.07.01 ~ 2018.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

(S1)산화 그래핀(graphene oxide; GO) 현탁액에 FeSO_4 를 첨가하고 가수분해시켜 $\alpha\text{-FeOOH/GO}$ 용액을 제조하는 단계;

(S2)상기 (S1)단계의 $\alpha\text{-FeOOH/GO}$ 용액에 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 을 첨가하여 PB(prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 나노입자를 형성하는 단계; 및

(S3)상기 (S2)단계의 반응물을 수열반응시키는 단계;

를 포함하는 PB/RGOF(prussian blue/reduced graphene oxide foam)복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (S1)단계의 가수분해는 GO 현탁액의 pH를 2~4로 조절한 후, FeSO_4 를 첨가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 PB/RGOF 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S1)단계의 FeSO_4 는 GO 현탁액에 0.5~5mmol으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 PB/RGOF 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (S1)단계의 가수분해는 상온에서 60~120초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 PB/RGOF 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (S2)단계의 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 는 산성 조건에서 $\alpha\text{-FeOOH/GO}$ 용액에 10~20mM으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 PB/RGOF 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (S3)단계의 수열반응은 150~200℃에서 10~15시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 PB/RGOF 복합체의 제조방법.

청구항 7

내부에는 산화 그래핀(graphene oxide; GO) 상에 프러시안 블루(prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)가 증착되고, 외부에는 다공성 그래핀 네트워크가 형성된 PB/RGOF(prussian blue/reduced graphene oxide foam) 복합체.

청구항 8

제7항 기재의 PB/RGOF 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사성 세슘(^{137}Cs) 제거용 흡착제.

청구항 9

제8항 기재의 방사성 세슘 제거용 흡착제를 이용한 방사성 세슘(^{137}Cs)의 제거방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방사성 세슘(^{137}Cs) 제거를 위한 PB/RGOF(prussian blue/reduced graphene oxide foam) 복합체의 제조방법 및 이렇게 제조된 PB/RGOF 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 산업폐수 중에서 인체에 유해한 물질들을 제거하는 기술의 개발은 산업화의 그늘을 해소하는데 있어서 무엇보다도 중요하다.

[0003] 산업폐수로부터 발생되고 있는 여러 가지 오염물질 중에서도 최근에 가장 주목을 받고 있는 물질의 중의 하나는 세슘(Cs)이다. 세슘은 비교적 희귀한 금속으로서, 자연계에 존재하는 세슘은 인체에 유해한 방사선을 방출하지 않는다. 그러나, 자연계에 존재하는 세슘-133(질량수 133)과는 달리, 원자력발전소 또는 핵분열시 방출되는 세슘-135(질량수 135) 및 세슘-137(질량수 137)은 인체에 유해한 방사능을 가진 물질이다. 상기 세슘-135 및 세슘-137은 원자력발전소에서 우라늄이나 플루토늄을 중성자로 핵분열시킬 때 필연적으로 발생되고 있다.

[0004] 원자력 발전소 등에서 우라늄 등을 핵분열시켜서 고용량의 에너지를 생성시킬 때, 방사성 핵분열 생성물 중 오랫동안 환경에 큰 위험을 끼치는 물질로서, 세슘-135(반감기 230만 년)와 세슘-137(반감기 30년) 및 스트론튬(Sr)-90(반감기 28.9년) 등이 함께 발생되고 있다. 이들은 각각 핵분열 생성물 중에서 그 비율이 세슘-135 약 6.9%, 세슘-137 약 6.3%, 그리고 스트론튬 4.5%를 차지하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 최근 일본 후쿠시마 원자력 발전소 사고와 관련되어 자주 언급되는 물질이 세슘(Cs)의 오염 문제이다. 세슘(Cs)의 위험성은 주로 핵분열 생성물인 세슘-137에 의한 방사능 위험이다. 상기 세슘-135는 그의 반감기가 대략 230만 년 정도이므로, 실제로 시간당 나오는 방사선의 양이 적어서, 상기 세슘-137에 비하여 그 위험성이 월등히 낮다고 할 수 있다. 방사성 물질에 속하는 세슘-137은 이온이 되거나 화합물을 만들어도 계속적으로 방사선을 방출하게 되므로, 이를 완전히 제거하는 것이 무엇보다 중요하다. 다른 방사성 물질에 노출되었을 때와 마찬가지로, 세슘-137의 방사선에 노출되면 암에 걸릴 위험성이 커진다.

[0006] 방사성 물질인 Cs-137과 Cs-135가 수용액으로 존재할 경우, 환경을 파괴할 뿐만 아니라 인간의 건강에까지 큰 영향을 미칠 수 있다. 더구나 세슘 이온들은 화학적으로 칼륨 이온과 비슷하기 때문에 육상이나 수중 생물들과 쉽게 결합할 수 있는 특성이 있다. 지하수나 어류 또는 패류 등을 통해 세슘 이온이 인간의 몸속에 축적될 경우 신체의 조직을 파괴할 수 있으며, 심할 경우 갑상선암을 유발시킬 수 있다. 특히, 최근에 방사능물질에 대한 관심이 증가하면서 세슘(Cs)을 효과적이고 효율적으로 제거하여야 하는 요구가 증대되고 있다.

[0007] 세슘(Cs)을 제거하기 위해 지금까지 침전법, 액체-액체 추출법, 유기이온 교환체를 이용한 이온교환법 및 크로마토그래피법 등과 같은 방법들이 개발되어 왔다. 이러한 방법들 중에서 이온교환법이 적용의 간편함, 효율성, 그리고 선택성 등 많은 장점이 있어 최근에 많은 주목을 받고 있다.

[0008] 그러나, 이온교환법으로 개발된 방법은 고가의 유기 합성 이온교환수지를 사용하므로 상기 이온교환수지의 잦은 교체와 기계적 강도의 저하로 인하여 유지관리 비용이 증대되고 있고, 세슘 제거 처리를 대량으로 하기 위해 이온교환설비의 크기를 증대시켜야 하는 문제점이 있다.

[0009] 한편, 산업폐수 중의 중금속 오염 물질을 제거하기 위한 방법으로, 제올라이트, 티탄산나트륨(sodium titanate), 실리코티타네이트(silicotitanates), 금속 산화물 등과 같은 무기물질을 이용한 방법이 있다. 상기 무기물질은 열적 안정성과 내구성이 우수한 장점이 있지만, 세슘의 제거에는 효과적이지 못한 단점이 있다.

[0010] 한편, 최근에 접어들어, 오염된 수용액에서 방사성 금속 이온의 농도를 줄이기 위해 몇 가지 새로운 흡착제가 개발되었고, 지난 몇 년 동안 사용되어왔다. 이러한 것들에는 자기 흡착, 바이오복합재료, 나노복합재료 및 유기금속 불꽃반응 등을 포함하고 있다. 이러한 물질 중 천연 자원으로부터 제조된 바이오복합재료는 수용액에서 다양한 독성 오염물질의 제거를 위한 가장 유망한 물질이고 환경친화적이기 때문에, 기술적으로 가능하고, 운영 비용도 줄일 수 있는 기술개발이 무엇보다도 절실하게 요구되고 있는 실정이다.

[0011] 오염된 폐수에서 인체에 해로운 방사성 세슘을 효율적으로 흡착제거할 수 있다면, 이는 환경공학적 측면에서 매

우 의미 있는 기술적 진보를 달성함과 동시에, 세습의 양(농도)을 줄임으로써 핵 폐수 처리의 문제를 줄일 수 있는 기반을 구축하게 될 것이다. 하지만, 이와 같은 현실적인 필요성 및 당위성이 존재함에도 불구하고, 여태 까지 이러한 기술개발이 출현되지 못하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 제2015-104722호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 간단한 수열반응에 의해 GO 시트상에 PB 나노입자를 증착시킴으로써 넓은 표면적과 복합체 내부에 분산된 PB 나노입자에 의해 방사성 세습을 효과적으로 제거할 수 있는 PB/RGOF(prussian blue/reduced graphene oxide foam) 복합체의 제조방법, 이렇게 제조된 PB/RGOF 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또한 본 발명은 그래핀 발포체 및 프러시안 블루의 이온교환특성으로 높은 흡착 용량을 가져 오염수에 존재하는 세습을 효과적으로 흡착하여 제거할 수 있는 PB/RGOF 복합체의 제조방법, 이렇게 제조된 PB/RGOF 복합체 및 이를 이용한 방사성 세습의 제거방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (S1)산화 그래핀(graphene oxide; GO) 현탁액에 FeSO_4 를 첨가하고 가수분해시켜 GO 표면에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 나노입자가 증착된 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{GO}$ 용액을 제조하는 단계; (S2)상기 (S1)단계의 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{GO}$ 용액에 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 을 첨가하여 PB(prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 나노입자를 형성하는 단계; 및 (S3)상기 (S2)단계의 반응물을 수열반응시키는 단계;를 포함하는 PB/RGOF(prussian blue/reduced graphene oxide foam) 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 (S1)단계의 가수분해는 GO 현탁액의 pH를 2~4로 조절한 후, FeSO_4 를 첨가하여 수행되는 것이 좋다. 이때, 상기 FeSO_4 는 GO 현탁액에 0.5~5mmol로 첨가되는 것이 좋으며, FeSO_4 첨가 후 상온에서 60~120초 동안 가수분해를 진행한다.

[0017] 상기 (S2)단계의 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 를 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{GO}$ 용액에 10~20mM으로 첨가하는 것이 좋으며, 이때 반응은 산성 조건(pH 3)에서 수행되는 것이 좋다.

[0018] 상기 (S3)단계의 수열반응은 150~200℃에서 10~15시간 동안 수행되는 것이 좋다.

[0019] 또한 본 발명은 상기 방법으로 제조되어 내부에는 산화 그래핀 상에 프러시안 블루가 증착되고, 외부에는 다공성 그래핀 네트워크가 형성된 PB/RGOF 복합체를 제공한다.

[0020] 또한 본 발명은 상기 PB/RGOF 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사성 세습(^{137}Cs) 제거용 흡착제를 제공한다.

[0021] 또한 본 발명은 상기 방사성 세습 제거용 흡착제를 이용한 방사성 세습(^{137}Cs)의 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 간단한 수열반응에 의해 GO 시트상에 PB 나노입자를 증착시킴으로써 넓은 표면적과 복합체 내부에 분산된 PB 나노입자에 의해 높은 흡착 용량을 갖게 되어, 오염수에 존재하는 세습을 효과적으로 흡착하여 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 PB/RGOF 복합체의 제조방법을 도시한 간략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 PB/RGOF 복합체의 광학, SEM, TME 이미지를 나타낸 도이다. 도 2a는 복합체의 광학 이미지를, 도 2b 및 2c는 복합체의 SEM 사진을, 도 2d는 복합체의 TEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 PB/RGOF 복합체 및 GO의 FT-IR 스펙트럼(a), XRD 패턴(b), 라만 스펙트럼(c), N₂ 흡착/탈착 등온선(d)를 나타낸 도이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 PB/RGOF 복합체 및 GO의 XPS 결과를 나타낸 도이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 PB/RGOF 복합체의 Langmuir 및 Freundlich 모델식에 의한 세슘에 대한 흡착실험 결과를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에서는 간단한 수열방법에 의해 프러시안 블루(prussian blue, PB) 나노입자를 RGOF(reduced graphene oxide foam) 표면에 증착시켜 3D 발포 하이드로 겔 형태의 PB/RGOF 복합체를 제조하였다.
- [0026] 이하 본 발명에서 full name을 기재하지 않더라도 PB는 프러시안 블루(prussian blue, Fe₄[Fe(CN)₆])를 의미하는 것이며, GO는 산화 그래핀(graphene oxide)을 의미하는 것이며, RGOF는 환원된 산화 그래핀 발포폼(reduced graphene oxide foam)을 의미하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 PB/RGOF 복합체의 제조방법을 자세히 설명하면 다음과 같다.
- [0028] (S1) α-FeOOH/GO 용액 제조
- [0029] 먼저, GO의 강한 친수성과 정전기적 반발력 때문에 물에 분산시켜 GO 현탁액을 제조한다. 이때, 상기 GO 현탁액은 GO를 순수(DI water)에 3.0~4.0mg/mL, 바람직하게는 3.5mg/mL의 농도로 분산시켜 제조한다. 이때, GO 농도가 진술한 범위를 벗어날 경우 3D 구조체의 제조가 어렵기 때문에 GO 농도가 3.0~4.0mg/mL이 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한 상기 GO를 순수에 균일하게 분산시키기 위하여 초음파 처리를 수행할 수도 있으며, 이때 초음파 처리는 1시간 정도 처리하는 것이 좋다.
- [0031] 이어서, 이후 GO 표면에 PB 증착을 위하여 현탁액의 pH를 산성으로 조절하기 위하여 염산(HCl)을 첨가하여 pH 2~4, 바람직하게는 pH 3이 되도록 한다.
- [0032] 상기 GO 현탁액의 pH가 2~4일 때, FeSO₄를 첨가한다. FeSO₄ 첨가 후에는 격렬하게 교반을 실시한다. 철 이온(Fe²⁺)은 정전기적 상호작용을 통해 GO 시트로 확산되는 경향이 있으며, 이는 GO에 존재하는 작용기에 포함된 산소에 의해 α-FeOOH 나노입자를 형성하는 가수분해에 따라 철 이온(Fe²⁺)으로 산화된다. 즉, 본 단계에서 첨가된 FeSO₄로부터 형성된 Fe²⁺ 이온이 GO에 존재하는 산소에 의해 Fe³⁺ 이온으로 산화되고, GO에 존재하는 작용기에 포함된 산소의 자리에서의 가수분해 반응에 의해 α-FeOOH 나노입자가 증착된 α-FeOOH/GO를 형성하게 된다. 이때, 상기 α-FeOOH 나노입자는 크기가 평균 300nm 정도이며, 타원 형상을 갖는다.
- [0033] 상기 가수분해 반응은 상온에서 60~120초 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0034] (S2) PB(Fe₄[Fe(CN)₆]) 나노입자 형성
- [0035] 상기 단계에서 제조된 α-FeOOH/GO 용액에 K₄[Fe(CN)₆]을 적가하여 첨가한다.
- [0036] 이때 K₄[Fe(CN)₆]를 첨가하면서, 반응 혼합물의 색이 PB 나노입자의 형성을 나타내는 블랙에서 다크블루로 변할 때까지 계속하여 교반한다.
- [0037] 본 단계에서는 Fe³⁺이 GO 표면에 생성된 후 가까이에 있는 헥사시아노철 이온과 우선적으로 반응할 수 있기 때문에 GO 표면에 PB 증착을 개선하기 위하여 산성 조건, 바람직하게는 pH 3에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0038] (S3) PB/RGOF 복합체 제조

- [0039] 상기 단계에서 PB 나노입자의 형성 후 반응물은 수열반응시킨다.
- [0040] 즉, 본 단계에서는 수소성과 $\pi-\pi$ 중첩에 의해 결합된 네트워크 구조의 하이드로 겔 내로 GO가 자기조립 되도록 수열반응을 실시한다.
- [0041] 상기 수열 반응은 150~200℃에서 10~15시간, 바람직하게는 180℃에서 12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 반응 시 온도가 150℃ 미만일 경우에는 3D 구조체의 구조의 강도가 약할 수 있고, 200℃를 초과할 경우에는 반응기의 안전상 문제가 발생할 수 있다. 또한 상기 반응 시간이 10시간 미만일 경우에는 3D 구조체의 구조의 형성이 완전하지 않을 수 있다.
- [0042] 상기 수열반응 후에는 제조된 PB/RGOF 복합체를 분리하여 증류수로 수차례 세척하고, 동결건조(-80℃, 12시간) 하여 PB/RGOF 복합체를 얻을 수 있다.
- [0043] 상기와 같이 제조된 본 발명의 PB/RGOF 복합체는 외부에는 다양한 미세기공을 균일하게 분산되어 형성된 3D 네트워크 구조를 가지며, 내부에는 RGOF 표면에 약 50nm 정도의 균일한 크기를 가지는 입방체의 PB 나노입자가 다수 증착되어 있는 3D 발포 하이드로 겔 형태이다.
- [0044] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조된 PB/RGOF 복합체를 포함하는 방사성 세슘(^{137}Cs) 제거용 흡착제 및 이를 이용한 방사성 세슘의 제거방법을 제공한다.
- [0045] 상기 PB/RGOF 복합체를 포함하는 세슘 흡착제를 이용한 방사성 세슘의 제거방법은 당업계에서 실시하는 통상의 방법에 따라 제거될 수 있음은 물론이다.
- [0046] 상기 PB/RGOF 복합체를 포함하는 세슘 흡착제를 방사성 세슘이 오염된 방사성 오염수에 투입하고, 상기 PB/RGOF 복합체를 포함하는 세슘 흡착제의 흡착성능에 의하여 방사성 세슘을 제거하는 단계에 의해 오염수로부터 방사성 세슘을 제거할 수 있다.
- [0047] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0048] 재료 준비
- [0049] 이하 실시예에서 사용되는 화합물은 다음과 같이 준비하였다.
- [0050] 그래핀(Graphite) 분말, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, P_2O_5 , KMnO_4 , FeSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, H_2SO_4 , 및 HCl 은 Sigma Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 비활성 Cs 용액(KANTO Chemical Co. Inc.) 및 방사성 Cs(^{137}Cs)은 한국원자력연구소(KAERI)로부터 입수하여 사용하였다. 모든 화합물은 추가 정제없이 사용하였다.
- [0051] 실시예 1. PB/RGOF 복합체 제조
- [0052] GO는 변형된 Hummer's 방법에 따라 그래핀 분말의 화학적 박리에 의해 제조하였다. 물 20mL에 GO 70mg을 분산시켜 GO 현탁액을 제조하였다. 상기 GO 현탁액에 염산(HCl)을 첨가하여 pH가 3이 되도록 조절한 후, FeSO_4 1mmol을 교반하면서 첨가하였다. 이때, FeSO_4 의 Fe^{2+} 는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 나노입자를 형성하는 가수분해에 따라 Fe^{3+} 로 산화되었다. 그 다음, 상기 반응 혼합물에 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10mM을 첨가하고, 혼합물의 색이 블랙에서 다크블루로 변화하는 시간(PB 나노입자의 형성을 나타내는) 동안 계속하여 교반하였다. 이어서, 생성된 반응 혼합물을 Teflon-lined 반응기로 옮긴 후, 180℃에서 12시간 동안 수열반응시켰다. 이렇게 얻어진 PB/RGOF 복합체를 분리하고, 원심분리하여 증류수로 수차례 세척하였다. 마지막으로, -80℃에서 12시간 동안 동결건조하여 최종 PB/RGOF를 수득하였다.
- [0053] 도 1은 본 발명의 PB/RGOF 복합체의 제조방법을 도시한 간략도로, 도 1a는 GO를, 도 1b는 GO 현탁액에 FeSO_4 를 첨가하여 형성된 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{GO}$ 를, 도 1c는 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 첨가 후 수열반응에 의해 형성된 PB/RGOF 복합체를 나타낸 것이다.
- [0054] 실시예 2. PB/RGOF 복합체의 특성
- [0055] 상기 실시예 1에서 제조한 PB/RGOF 복합체는 다음과 같은 방법에 의해 각각의 특성을 관찰하였다.
- [0056] 주사전자현미경(SEM) 이미지는 가속 전압 15kV의에서 S-4800SE 현미경을 사용하여 촬영하였다. FT-IR 스펙트럼

은 JASCO FT/IR-6600를 사용하여 측정하였다. XRD 회절분석은 Cu K α 방사선을 갖는 Bruker D2 phaser(독일) 회절계를 사용하여 측정하였다. 기공크기분포는 전자동 물리 흡착 분석기(ASAP 2020 트리 스타)를 사용하여 측정하였다. XPS 측정은 k-alpha electron spectrometer(Thermo Scientific)를 사용하여 측정하였다. 라만 스펙트럼은 532nm의 레이저 라만 현미경(UniRAM, UniNanoTech., 한국)을 사용하여 측정하였다. 유도결합플라즈마질량분석(ICP-MS) 측정은 퍼킨 엘머 ELAN6100를 사용하여 측정하였으며, 방사성 세슘의 활성은 HPGe detector(켄버라, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0057] 도 2는 상기 실시예 1의 PB/RGOF 복합체의 광학, SEM, TEM 이미지를 나타낸 도이다. 도 2a는 상기 실시예 1의 PB/RGOF 복합체를 1일 동안 동결건조한 후의 광학 이미지를 나타낸 것이고, 도 2b는 PB/RGOF 복합체의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 동결건조 후 복합체는 다양한 마이크로 크기의 기공이 균일하게 분산되어 상호연결된 3D 네트워크 구조를 가짐을 확인할 수 있었으며, 도 2c로부터 RGOF 표면에는 균일한 크기(50nm)를 가지는 다수의 입방체 PB 나노입자가 증착되어 있음을 알 수 있었다. 도 2d는 RGOF 상의 PB 나노입자의 TEM 사진과, EDS 스펙트럼을 나타낸 것으로, EDS 맵핑 분석 결과, PB/RGOF 복합체상의 C, Fe, N의 존재를 확인할 수 있었으며, 이들은 PB로부터 기인한 것으로, RGOF 상에 PB 나노입자가 성공적으로 증착되었음을 알 수 있었다.

[0058] 도 3a는 상기 실시예 1에서 제조된 PB/RGOF 복합체 및 GO의 FT-IR 스펙트럼을 나타내 것이다. GO 스펙트럼은 카르복실 C=O 신축 진동에 해당되는 1733cm⁻¹에서 흡착밴드를 보였다. 3382cm⁻¹은 O-H 신축 진동에 해당된다. 1615cm⁻¹, 1400cm⁻¹ 및 1052cm⁻¹의 흡착밴드는 각각 방향족 C=C, C-OH 및 에폭시 C-O 신축 진동에 해당된다. 한편, PB/RGOF 복합체의 경우에는 C=O, O-H 및 C-O 밴드는 RGOF의 GO의 환원에 따라 감소되었다. 따라서, 2082cm⁻¹, 570cm⁻¹ 및 490cm⁻¹에 위치한 세 개의 진동 밴드는 각각 Fe-CN, Fe-O 및 Fe²⁺-CN-Fe³⁺의 신축 진동에 기인한 것이다. 2082cm⁻¹ 밴드는 a-CN 기의 존재에 기인한 것이다.

[0059] 도 3b는 상기 실시예 1에서 제조된 PB/RGOF 복합체 및 GO의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. GO에서, 10.4° 에서 관찰된 날카로운 회절 피크는 (002)면에 해당된다. PB/RGOF 복합체의 XRD 스펙트럼에서, 모든 피크는 PB 및 RGOF에 해당되었다. 회절 피크는 PB 나노입자의 면심 입방 구조의 (200), (220), (222) 및 (400) 상에 해당하는 2 θ =17.4°, 24.8°, 35.3° 및 39.5° 에서 관찰되었다. 흑연질 탄소(graphitic carbon)의 (002)면은 PB의 (220)면과 중첩되었다.

[0060] 도 3c는 상기 실시예 1에서 제조된 PB/RGOF 복합체 및 GO의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. GO에서, 눈에 띄는 두 개의 밴드, D 및 G는 각각 1310 및 1590cm⁻¹에서 관찰되었다. 접촉 C-C 신축 진동에 해당하는 G 밴드로서, G 밴드는 구조적 결함으로 나타나는 비정질 탄소를 나타낸다. 한편, 복합체의 D 및 G 밴드는 조금 이동하였다. 또한, 195, 386 및 588cm⁻¹에서의 특징적인 밴드로부터 PB 나노입자의 존재를 확인할 수 있었다. PB/RGOF 복합체 (1.079) 내에서 G 밴드에 대한 D 밴드(ID/IG)의 강도비(intensity ratio)는 GO(0.996)에서보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 새로운 그래파이트형 도메인의 형성, 즉 수열반응 후 GO가 RGOF로 환원함을 증명하는 것이다.

[0061] 도 3d는 상기 실시예 1에서 제조된 RGOF 및 PB/RGOF 복합체의 흡착 능력을 확인하기 위해 이들의 조직특성은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)에 의해 측정된 것이다. 도 3d에 나타낸 N₂ 흡착/탈착 등온선을 통해 PB/RGOF 복합체의 표면적(43.07m²/g)은 RGOF(345.24m²/g) 보다 다소 작게 나타남을 확인할 수 있었다. RGOF 및 PB/RGOF 복합체의 기공 크기는 각각 2~10nm 및 2~5nm의 범위임을 확인할 수 있었다.

[0062] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 PB/RGOF 복합체 및 GO의 XPS 결과를 나타낸 것이다. 도 4a에서 날카로운 피크는 RGOF에서 탄소 및 산소 원소의 존재를 나타내는 것이다. 또한 도 4b에는 RGOF 표면에 PB가 성공적으로 증착되었음을 확인할 수 있는 C1s(284.4), O1s(531.4), N1s(397.1) 및 Fe2p(710.8eV) 피크가 나타났다. 도 4c는 GO 분말의 core-level 스펙트럼으로 비산소 C=C(284.8eV) 및 C-C(285.5eV), C-O(286.9eV), C=O(287.8eV) 및 O-C=O(289.0eV)를 나타내었다. 도 4d는 PB/RGOF 복합체의 C1s 스펙트럼으로, GO와 비교하여 C-O, C=O 및 O-C=O의 피크 강도는 현저히 감소하였으며, 이는 수열과정을 통하여 RGOF의 GO 환원이 성공적이었음을 나타내는 것이다. N1s의 core-level 스펙트럼은 복합체의 -C $\equiv$ N의 존재를 확인할 수 있는 401.9, 399.8 및 397.5eV에서 피크를 나타내었다(도 4e). Fe2p 스펙트럼에서, α -FeOOH를 나타내는 Fe에 대한 피크는 710.8 및 724.1eV에서 관찰되었다(도 3f). 708.1eV의 피크는 [Fe(CN)₆]에 기인한 것이다.

[0063] 실시예 3. 흡착실험

[0064] 상기 실시예 1에서 제조된 PB/RGOF 복합체 10mg을 사용하여 세습 용액 (200.69ppb) 5mL가 담긴 10mL의 유리병에서 회분식 실험을 수행하였다. 유리병을 12시간 동안 흔들어 준 후, 수용액을 제거하고 주사기 타입의 필터를 통과시켰다. 초기 및 잔류 세습 농도는 ICP-ms 분석기에 의해 분석하였다. 분배계수(K_d)는 오염된 물로부터 흡착제의 제거능을 평가하기 위해 다음 수학적 식 1과 같이 정의되었다. 실험은 3회 반복하여 실시하였으며, 그 평균 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[0065] [수학적 식 1]

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M}$$

[0066]

[0067] 상기 식에서, C_0 및 C_e 는 세습 초기 및 평형 농도를 나타내며, V 는 세습용액의 부피이고, M 은 흡착제의 질량을 나타낸다.

표 1

[0068]

	C_0 (ppb)	C_e (ppb)	제거 효율(%)	K_d (mL/g)
RGOF	200.69	98.89	50.72	411.77
PB/RGOF	200.69	11.71	94.17	6455.34

[0069] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 PB/RGOF 복합체는 RGOF와 대비하여 세습 제거능이 현저히 우수함을 확인할 수 있었으며, 이같은 결과로부터 본 발명의 PB/RGOF 복합체는 RGOF보다는 표면적이 다소 적지만, RGOF 상에 증착된 PB 나노입자로 인해 더 높은 세습 흡착능을 가짐을 알 수 있었다.

[0070] 실시예 4. 흡착등온선

[0071] 흡착 등온선은 회분식 실험에 기초하여 조사하였다. 원소, 비활성 세습은 흡착거동을 연구하기 위해 사용되었다. 초기 세습 농도는 1~500ppm으로 다양하게 조절하였다. 수용성 세습 용액 4mL에 상기 실시예 1에서 제조한 PB/RGOF 복합체 10mg을 첨가하고, 회전진탕기에서 60rpm으로 12시간 동안 진탕하였다. 이어서 흡착제를 여과, 분리하고, 세습 농도를 ICP=MS로 분석하여, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0072] 도 5는 Langmuir 및 Freundlich 모델식에 의한 세습에 대한 흡착실험 결과를 나타낸 것으로, 흡착용량은 C_s 의 초기 농도가 200ppm 미만일 때 C_s 이온 농도의 증가에 따라 빠르게 증가하였음을 확인할 수 있었으며, 이같은 결과는 본 발명의 PB/RGOF 복합체가 세습 흡착제로 충분히 사용할 수 있음을 나타내는 것이다. 또한, 200ppm 이상의 농도에서는 흡착용량이 다소 느리게 증가함을 확인할 수 있었다.

[0073] Langmuir 및 Freundlich 흡착등온 모델은 평형 흡착 데이터에 적합하도록 적용되었다. Langmuir 모델은 모든 결합 부위가 자유롭다는 전제 하에서 단층 흡착에 유용한 것으로, 비선형 형태의 방정식은 하기 수학적 식 2와 같다.

[0074] [수학적 식 2]

$$q_e = q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e}$$

[0075]

[0076] 상기 식에서, q_e 및 $q_{\max}$ 는 각각 평형 흡착용량과 단층 최대 흡착용량(mg/g)을 의미한다. K 는 흡착제 및 소르베이트 사이의 관계에 따른 상수이다.

[0077] 반면, Freundlich 흡착등온선 모델은 흡착제 표면 상 다양한 타입의 흡착부위에 따른 다중층 흡착을 묘사한 실험식으로, 하기 수학적 식 3과 같다.

[0078] [수학적 식 3]

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

[0079]

[0080] 상기 식에서, K_F 및 n 은 다중층 흡착용량과 관계된 Freundlich 상수이다.

[0081] 또한 두 모델에서 맞춰진 변수와 상관계수는 하기 표 2에 나타내었다. PB./RGOF의 흡착용량의 최대값은 18.67mg

/g으로 결정되었다.

상기 Langmuir 및 Freundlich 두 모델에서 맞춰진 변수와 상관계수는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	Langmuir model			Freundlich model		
	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	n	R^2
PB/RGOF	0.017	18.67	0.97	1.29	2.3	0.89

상기 표 2에 나타난 바와 같이, Langmuir 및 Freundlich 모델식에 의한 실험 결과 등온선은 Langmuir 모델에 의해 R^2 값이 0.97으로 나타났으며, 복합체의 흡착용량은 최대 18.67mg/g으로 나타남을 확인할 수 있었다.

실시예 5. ^{137}Cs 용액의 오염제거능 측정

방사성 ^{137}Cs 함유 용액은 약 100Bq/g에 원액을 희석함으로써 제조하였다. 상기 ^{137}Cs 용액 87.49Bq/g에 실시예 1에서 제조한 PB/RGOF 복합체 0.1, 0.5, 1.0mg/mL을 각각 분산시켰다. 그 다음 바이알을 12시간 진탕한 후, 주사기형 필터를 통해 여과하고, 인 검출기(캐머라, USA)를 사용하여 흡착용량을 측정하였다. ^{137}Cs 의 제거효율(%)과 오염제거인자(DF) 값은 하기 수학적식 4 및 5와 같이 정의할 수 있으며, 이를 이용하여 PB/RGOF 복합체의 ^{137}Cs 흡착능력을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[수학적식 4]

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

[수학적식 5]

$$DF = \frac{A_o}{A_f}$$

상기 수학적식 4 및 5에서, C_o 및 세균 용액의 초기 및 평형 농도를 나타내며, A_o 및 A_f 는 각각 처리 후의 초기 및 최종 용액 용액에 수성 세균 방사능을 의미한다.

표 3

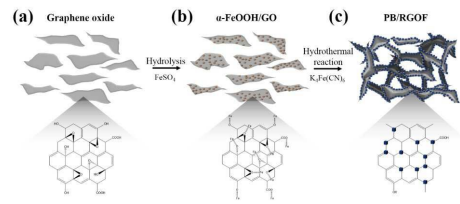
PB/RGOF 복합체 농도 (mg/mL)	처리전 활성(Bq/g)	처리후 활성(Bq/g)	제거효율 (%)	DF
0.1	88.70	10.91	87.70	8.13
0.5	90.14	4.10	95.45	21.98
1.0	87.49	0.41	99.53	213.39

상기 표 3에 나타난 바와 같이, ^{137}Cs 제거는 PB/RGOF 복합체 0.5mg/mL에서 95.5%로 나타났으며, 이는 흡착부위 많은 수에 기인한 것으로 예측되었다. 또한 PB/RGOF 복합체를 1mg/mL로 증가시킨 경우 ^{137}Cs 제거는 99.5%로 증가하는 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 높은 DF(>20)로부터 ^{137}Cs 포함하는 오염수로부터 ^{137}Cs 을 제거하기 위해 PB/RGOF 복합체의 적용이 가능함을 확인할 수 있었다.

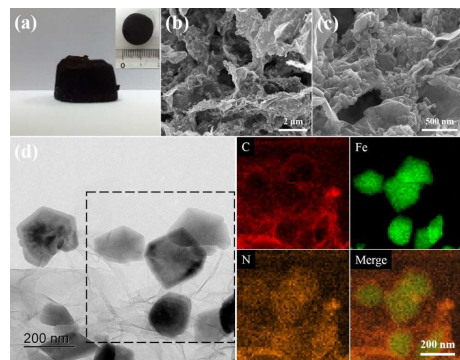
비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

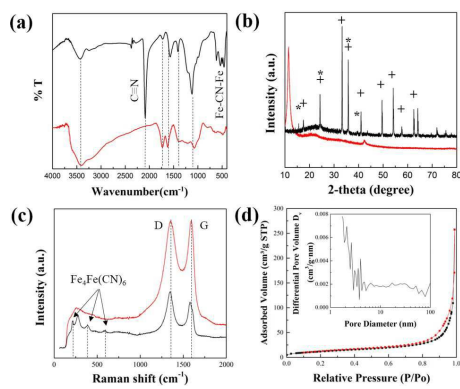
도면1



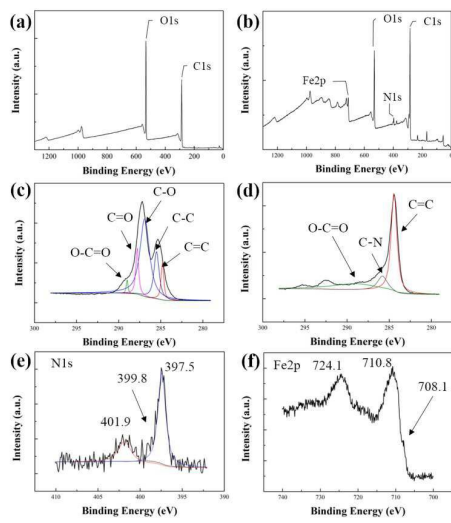
도면2



도면3



도면4



도면5

