(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0141198
(43) 공개일자 2022년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/10* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *D01D 10/02* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) *D06M 11/83* (2020.01)
D06M 15/643 (2006.01) *G21F 9/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/28083 (2013.01)
B01J 20/103 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0047457
(22) 출원일자 2021년04월12일
심사청구일자 2021년04월12일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78 대덕테크노밸리6단지아파트 611동 2001호
김시현
대전광역시 유성구 반석동로 33 반석마을5단지아파트 504동 802호
(74) 대리인
이근완

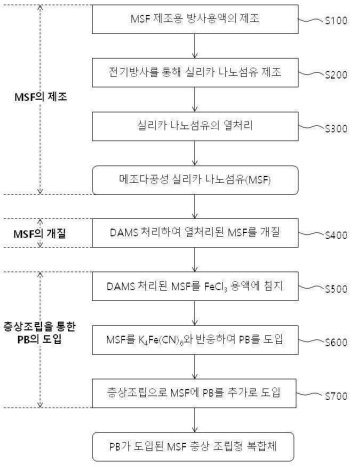
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 층상조립을 통해 프러시안 블루를 합성함으로써, 다양한 수중환경에서 세슘 이온에 대한 선택적 흡착제거 및 흡착효율 증대시키고, 또한 상기 프러시안 블루의 입자가 용출되어 응집되는 현상의 방지가 가능하여 세슘 이온의 흡착 후의 처리 및 회수에 용이한 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/28023 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
D01D 10/02 (2013.01)
D01D 5/0015 (2013.01)
D06M 11/83 (2013.01)
D06M 15/6436 (2013.01)
G21F 9/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상조립형 복합체로서,

메조다공성 실리카 나노섬유;

상기 메조다공성 실리카 나노섬유와 결합된 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란; 및

상기 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란과 층상조립으로 결합되는 프러시안 블루;를 포함하는 메조다공성 실리카 나노섬유 층상조립형 복합체.

청구항 2

프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상조립형 복합체의 제조방법에 있어서,

실리카 나노섬유 제조용 방사용액을 제조하는 제 1 단계(S100);

상기 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유를 제조하는 제 2 단계(S200);

상기 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여하여 메조다공성 실리카 나노섬유를 제조하기 위하여 열처리하는 제 3 단계(S300);

열처리된 실리카 나노섬유의 표면에 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란을 결합하여 개질하는 제 4 단계(S400);

상기 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란으로 표면 개질된 메조다공성 실리카 나노섬유를 염화제이철 수용액에 침지하여 상기 메조다공성 실리카 나노섬유 표면에 철(III) 이온을 도입하는 제 5 단계(S500);

상기 철(III) 이온이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 페로시안화칼륨 수용액에 침지하여 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 PB를 합성하는 제 6 단계(S600); 및

상기 표면에 프러시안 블루가 합성된 메조다공성 실리카 나노섬유를 염화제이철 수용액에 반복적으로 침지함으로써 미반응 페로시안화이온과 결합하여 추가적으로 PB를 합성하는 제 7 단계(S700);로 구성되는 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상조립형 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 세슘 이온의 흡착효율이 증대되는 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체 및 층상 조립법을 이용한 상기 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 에너지 수요가 세계적으로 증가함에 따라 많은 국가들이 원자력 에너지를 화석 연료의 대안으로 사용하고 있다. 원자력 에너지는 안정적이고 경제적이라는 장점이 있지만 그에 따른 다량의 방사성 액체 폐기물이 발생되고 있다. 실제로 2011년 일본 후쿠시마에 있는 제 1원자력 발전소에서 다량의 방사성 동위 원소와 함께 세슘-136(^{136}Cs) 및 세슘-137(^{137}Cs)이 유출되어 자연계에 많은 영향을 미치고 있다. 그 중 세슘-137은 대표적인 방사성 동위원소로서 30년의 긴 반감기를 가지고 있고, 붕괴됨에 따라 강한 방사선을 방출한다는 특징을 가지고 있

다. 또한, 이러한 세슘-137은 수용성 물질이고 나트륨 또는 칼륨과 화학적으로 유사하기 때문에 쉽게 인체에 흡수된다. 인체 내로 흡수된 세슘은 방출 되지않고 지속적으로 피폭을 일으켜 면역력 결핍 및 각종 암(불임증, 골수암, 폐암, 갑상선암, 유방암 등) 등을 유발한다.

[0004] 따라서, 세슘-137을 제거하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 수중에 존재하는 세슘 이온 등의 방사성 물질들을 제거하기 위한 가장 경제적인 방법으로 흡착법이 많이 사용된다. 방사성 세슘 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 물질로 프러시안 블루(Prussian Blue, 이하 PB)가 널리 알려져 있다. PB는 금속과 유기물의 결합을 통해 이루어진 면심입방 구조를 갖는 물질로서, $C_{18}Fe_{7-}N_{18-}$의 화학구조를 가지며, 화학명은 헥사시아노철(II)산 철(III)칼륨이다. 상기 PB는 다공성 결정 격자 구조를 이용하여 세슘 이온을 선택적인 물리적 흡착을 할 수 있다. 또한, PB 안에 존재하는 물 분자의 수소 이온이 세슘 이온과 이온 교환되어 세슘 이온을 흡착할 수 있는 화학적 흡착도 가능하다. 그러나 PB는 물 속에서 콜로이드를 형성하여 작은 나노단위의 크기를 갖기 때문에 세슘 이온 흡착 후 PB를 회수하여 재처리가 곤란한 단점을 가지고 있다.

[0006] 본 발명과 관련된 종래기술로, 대한민국 등록특허공보 제10-2143640 호에는 폴리(비닐 알코올)(polyvinylalcohol, 이하, PVA) 스펀지 및 셀룰로오스 필터 소재의 기공 안의 친수성 기능기 그룹인 -OH를 카복실기(-COOH)로 바꿔주어 PB와 결합력을 증대시켜 안정한 PB를 형성시키는 방법이 개시되어 있고, 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0130804호에서는 알지네이트와 결합된 스멕타이트, 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 벤토나이트 등의 층상점토 복합체 및 상기 복합체 내 담지된 PB를 포함하는 방사성 세슘 흡착제가 개시되어 있다.

[0008] 그런데 상기 종래기술에 따른 방사성 세슘 흡착제는 세슘 흡착능이 낮고, 또한 흡착제가 미립자 형태로서 세슘 이온의 흡착 후의 처리 및 회수에 있어 어려움이 있어, 흡착제 확산 및 축적에 따른 2차 환경오염 문제점이 있다. 따라서 세슘 이온의 흡착 후 처리 및 회수가 용이하고, 세슘 이온의 흡착효율을 높이기 위한 흡착제 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 층상조립법을 통해 프러시안 블루를 합성함으로써, 다양한 수중환경에서 세슘 이온에 대한 선택적 흡착제거 및 흡착효율 증대시키고, 또한 PB 입자가 용출되어 응집되는 현상의 방지가 가능하여 세슘 이온의 흡착 후의 처리 및 회수에 용이한 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상조립형 복합체는, 메조다공성 실리카 나노섬유; 상기 메조다공성 실리카 나노섬유와 결합된 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란; 및 상기 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란과 층상조립으로 결합되는 프러시안 블루;를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체의 제조방법은, 실리카 나노섬유 제조용 방사용액을 제조하는 제 1 단계(S100); 상기 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유를 제조하는 제 2 단계(S200); 상기 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여하여 메조다공성 실리카 나노섬유를 제조하기 위하여 열처리하는 제 3 단계(S300); 열처리된 실리카 나노섬유의 표면에 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란을 결합하여 개질하는 제 4 단계(S400); 상기 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란으로 표면 개질된 메조다공성 실리카 나노섬유를 염화제이철 수용액에 침지하여 상기 메조다공성 실리카 나노섬유 표면에 철(III) 이온을 도입하는 제 5 단계(S500); 상기 철(III) 이온이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 페로시안화칼륨 수용액에 침지하여 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 PB를 합성하는 제 6 단계(S600); 및 상기 표면에 프러시안 블루가 합성된 메조다공성 실리카 나노섬유를 염화제이철 수용액에 반복적으로 침지함으로써 미반응 페로시안화 이온과 결합하여 추가적으로 PB를 합성하는 제 7 단계(S700);로

구성되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체는 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란으로 표면개질 되어 있어 프러시안 블루의 전구체인 Fe(III) 이온과 페로시안화 이온 $[(Fe(CN)_6]^{4-}$ 과의 결합을 증대시켜 프러시안 블루의 도입량을 더욱 증진함으로써 세슘 이온 흡착능이 증대되는 효과를 갖는다. 또한, 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체에 프러시안 블루가 화학적으로 결합되어 세슘 이온의 흡착과정에서 상기 프러시안 블루가 용출되어 소모되는 것을 방지할 수 있다. 그리고 나노섬유상으로 제조되어 세슘 이온의 흡착 후 회수가 용이하고, 다양한 pH에서도 세슘 이온의 높은 흡착특성을 유지할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체의 제조방법에 대한 흐름도이고,

도 2는 본 발명에 따른 메조다공성 실리카 나노섬유를 제조하는 전기방사장치의 모식도이며,

도 3은 본 발명에 따른 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체의 제조방법의 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 게시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 프러시안 블루(Prussian Blue, 이하 PB)가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유(Mesoporous Silica Nanofiber, 이하 MSF) 층상 조립형 복합체의 제조방법은, 실리카 나노섬유 제조용 방사용액을 제조하는 제 1 단계(S100); 상기 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유를 제조하는 제 2 단계(S200); 상기 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여하여 메조다공성 실리카 나노섬유를 제조하기 위하여 열처리하는 제 3 단계(S300); 열처리된 실리카 나노섬유의 표면에 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란을 결합하여 개질하는 제 4 단계(S400); 상기 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란으로 표면 개질된 메조다공성 실리카 나노섬유를 염화제이철($FeCl_3$) 수용액에 침지하여 상기 메조다공성 실리카 나노섬유 표면에 철(III) 이온을 도입하는 제 5 단계(S500); 상기 철(III) 이온이 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유를 페로시안화칼륨 $[K_4Fe(CN)_6]$ 수용액에 침지하여 메조다공성 실리카 나노섬유의 표면에 PB를 합성하는 제 6 단계(S600); 및 상기 표면에 PB가 합성된 메조다공성 실리카 나노섬유를 염화제이철 수용액에 반복적으로 침지함으로써 미반응 페로시안화 이온과 결합하여 추가적으로 PB를 합성하는 제 7 단계(S700);로 구성되는 것이 바람직하다.

[0021] 또한 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체의 제조방법은, 도 1에 도시된 바와 같이 MSF의 제조와, MSF의 개질 및 층상조립을 통한 프러시안 블루의 도입 단계로 구성될 수 있다.

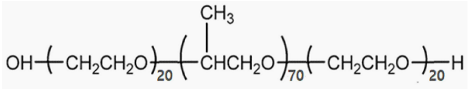
[0023] **메조다공성 실리카 나노섬유(MSF)의 제조**

[0025] 본 발명에 따른 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체를 제조하기 위해 도 1

에 도시된 바와 같이 먼저 MSF 제조용 방사용액을 제조하게 된다(S100).

[0026] 즉, 본 발명에 따르면 상기 프러시안 블루가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유 층상 조립형 복합체를 제조하기 위한 방사용액은 우선 계면활성제로서 아래의 <화학식 1>과 같은 구조를 갖는 Pluronic P123와 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, 이하 PVP)를 에탄올에 용해한다.

[0028] <화학식 1>

[0029] 

[0031] 이후에 Pluronic P123와 PVP가 용해된 에탄올 용액에 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, 이하 TEOS) 및 염산을 첨가하여 본 발명에 따른 방사용액을 제조하게 된다.

[0032] 일반적으로 실리카 나노섬유를 제조할 때, 실리카 용액 단독으로는 전기 방사가 어렵기 때문에 적절한 바인더가 포함되어야 한다. 본 발명에서는 바인더로서 PVP를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 Pluronic P123은 트리블록 공중합체로서, 본 발명에 따르면 그 분자량은 3,000 내지 15,000 g/mol 인 것이 바람직하다.

[0034] 상기와 같이 제조한 방사용액을 도 2와 같은 전기방사장치를 이용하여 상기 방사용액을 전기방사함으로써 실리카 나노섬유를 제조하게 된다(S200). 전기방사는 실리카 나노섬유를 제조하는 단계로서, 구체적으로 도 2에 도시된 바와 같이 상기에서 제조된 MSF 제조용 방사용액을 주사기(syringe)에 주입하고 18 게이지(gauge)의 직경을 갖는 스테인레스(stainless) 바늘을 상기 주사기에 끼운다. 구체적으로는 방사용액의 고른 방사를 위하여 바늘 끝이 뾰족하지 않고 잘려진 컷오프(cut-off) 형태를 갖는 바늘이 바람직하다.

[0036] 다음으로 상기 MSF 제조용 방사용액이 주입된 주사기를 일정 압력을 가할 수 있는 주사기펌프에 설치하게 된다. 이후에 전극을 방사용액이 주입된 주사기의 바늘과 수집판에 각각 연결하고, 상기 수집판에는 알루미늄 호일을 깔아 나노섬유의 회수를 용이하게 하는 것이 바람직하다. 또한 상기 수집판은 상하좌우 움직일 수 있도록 하여 나노섬유가 고르게 적층될 수 있게 하는 것이 바람직하다. 전기방사에 인가하는 전압은 15 ~ 25 kV인 것이 바람직하며 섬유의 직경, 방사용액의 점도, 방사바늘의 직경에 따른 방사용액의 용량, 주입하는 펌프의 속도에 따라 적절히 조절가능하고, 방사시간은 최소 4 시간에서 최대 8 시간인 것이 실리카 나노섬유를 회수하여 이후 공정의 처리가 용이하다.

[0037] 구체적으로는 상기와 같은 전기방사장치를 이용하여 MSF 제조용 방사용액을 전기방사하여 실리카 나노섬유의 제조시 방사속도는 0.5 ~ 1.0 mL/h인 것이 바람직하다.

[0038] 본 발명에서는 실리카 나노섬유를 제조하기 위하여 전기방사법을 채택하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 나노섬유를 형성할 수 있는 공정이라면 어느 것이든 가능하다.

[0040] 상기와 같이 전기방사된 실리카 나노섬유는 이후에 열처리를 수행하여 상기 실리카 나노섬유에 포함된 유기물질을 모두 제거함으로써 메조다공성 구조를 형성하게 된다(S300). 이때 본 발명에 따른 열처리는 1차 및 2차로 나누어 열처리하는 것이 바람직하다.

[0041] 즉, 1차 열처리는 상기 전기방사된 실리카 나노섬유를 120 ℃에서 6 시간 동안 수행하게 된다. 상기 1 차 열처리에서 상기 실리카 나노섬유에 포함된 TEOS가 솔-젤(sol-gel) 반응을 일으키게 되며, 이는 이후의 2차 열처리 과정에서 TEOS가 휘발되지 않도록 하여 섬유 형태를 유지하기 위함이다.

[0042] 상기와 같이 1차 열처리가 완료된 이후에 상기 전기방사된 실리카 나노섬유를 650 ℃에서 6 시간 동안 2차 열처리를 하여 상기 실리카 나노섬유에 존재하는 PVP와 Pluronic P123 등을 모두 제거함으로써 상기 전기방사된 실리카 나노섬유에 메조다공성을 부여할 수 있게 된다. 즉, 상기와 같은 1차 및 2차 열처리를 통해 MSF를 제조하게 된다.

[0043] 즉, 상기 전기방사된 실리카 나노섬유 내에 존재하고 있는 유기물질들 즉, PVP와 Pluronic P123 등이 제거되면서 메조다공성 구조를 형성함으로써 MSF의 제조가 완료된다.

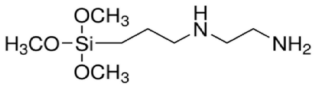
[0044] 본 발명에 따르면, 상기와 같이 제조된 MSF의 평균섬유직경은 100 내지 800 nm인 것이 바람직하며, 또한 전자투과 현미경을 통해 상기 메조다공성의 실리카 나노섬유의 표면에 메조다공성의 기공들이 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 상기와 같이 형성된 기공의 평균기공직경은 2 내지 50 nm, 비표면적은 300 내지 900 m^2/g인 것이 바람직하다.

[0045] 상기와 같이 2차 열처리 후 제조된 MSF는 비표면적이 증가하여 유기물질 등을 흡착할 수 있는 유효한 크기의 기공 분포를 갖도록 제조가 가능하게 된다. 본 발명에 따른 MSF의 평균섬유직경은 100 내지 800 nm 이고, 평균기공직경이 2 내지 50 nm이며, 비표면적이 300 내지 900 m^2/g인 MSF를 제조할 수 있다. 즉, 미세기공으로 인하여 비표면적이 증가하게 되어 세슘을 흡착할 수 있는 PB가 도입될 수 있는 표면이 증가하여 흡착 효율이 증가하는 효과를 갖게 된다.

[0047] **MSF의 표면 개질**

[0048] 상기와 같이 제조된 MSF에 PB를 고정하기 위하여 상기 MSF의 표면을 개질해야 한다. 본 발명에 따르면, 상기 MSF의 표면개질은 아래의 <화학식 2>의 구조를 갖는 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란(3-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane), 이하 DAMS)을 사용하여 수행할 수 있다.

[0050] <화학식 2>

[0051] 

[0053] 이를 자세히 살펴보면, 상기 DAMS의 구조에 포함된 실레인(silane)기가 MSF의 표면에 존재하는 하이드록실기와 솔-젤(sol-gel) 반응함으로써, 상기 DAMS가 MSF에 도입된다. 이때 상기 MSF의 표면에 존재하는 하이드록실와 상기 DAMS의 메톡시기가 반응하면서 메탄올이 생성된다.

[0055] 또한, DAMS의 구조에 포함된 다이아민(diamine)기는 PB의 전구체인 Fe(III) 또는 Fe(II) 이온과 배위결합을 형성함으로써, PB를 더 많이 또한 견고하게 도입하는 효과를 갖게 된다.

[0057] 상기와 같이 MSF를 개질하기 위하여 상기 MSF에 DAMS를 도입하는 반응은 메탄올에서 진행시키는 것이 바람직하다. 즉, 메탄올에 MSF를 침지시킨 후, DAMS를 첨가하여 7.5 시간 교반하고, 꺼낸 후 메탄올로 세척하고 120 ℃에서 2 시간 동안 열처리하게 된다. 상기와 같은 열처리를 통해 DAMS가 MSF와 더욱 강하게 결합될 수 있다. 상기 반응으로 MSF에 Fe(III) 또는 Fe(II) 이온과 배위결합을 하는 리간드인 디아민기(diamine)가 도입된다.

[0059] **층상조립(layer-by-layer assembly)을 통한 PB의 도입**

[0061] 상기와 같이 DAMS로 표면이 개질된 MSF는 이후에 층상조립(layer-by-layer assembly)을 통해 PB를 도입하게 된다.

[0062] 상기 층상조립(Layer-by-Layer Assembly)은 인접한 구성층 사이의 계면에서 작용기들의 상호작용을 기반으로 견고한 다층 박막을 제작할 수 있으며, 나노 단위의 두께 조절, 화학적 조성 조절을 손쉽게 가능하게 하는 효과적인 방법이다. 또한 구조적으로 안정하고 박막을 형성하고자 하는 표면의 크기나 형태에 관계없이 다층의 초박막

을 형성할 수 있다.

[0064] 상기 PB를 구조 내로 도입하기 위해 도 3에 도시된 바와 같이 먼저 상기 DAMS로 표면이 개질된 MSF를 $FeCl_3$ 수용액에 침지시켜 7시간 동안 상온에서 교반한다(S500). 상기와 같이 DAMS로 표면이 개질된 MSF를 $FeCl_3$ 수용액에 침지함으로써, 상기 MSF에 먼저 도입된 DAMS의 구조에 포함된 다이아민(diamine)기와 $FeCl_3$ 수용액의 Fe(III) 이온과 배위결합을 형성하게 된다.

[0065] 상기와 같이 Fe(III) 이온이 배위결합된 개질된 MSF는 이후에 헥사시아노퍼레이트(II) 트리하이드레이트(potassium hexcaynofetrrate(II) trihydrate) 수용액에 첨가하여 상온에서 24 시간 동안 교반하면 MSF의 표면에 도입된 Fe(III) 이온과 페로시안화 이온이 반응하여 PB를 합성하면서 상기 MSF의 표면에 PB층(Layer)를 형성하게 된다(S600).

[0066] 상기와 같이 표면에 PB층(Layer)이 형성된 MSF를 여과회수한 뒤, 다시 $FeCl_3$ 수용액에 침지하면 MSF의 표면에 존재하는 미반응 페로시안화 이온과 Fe(III) 이온과 결합하여 PB가 추가로 형성하게 된다(S700).

[0067] 상기와 같이 표면에 PB층(Layer)이 형성된 MSF를 $FeCl_3$ 수용액에 다시 침지함으로써 층상조립에 의해 PB의 도입량을 더욱 증진함으로써 세슘 이온 흡착능이 증대되는 효과를 유발하게 된다.

[0069] 상기와 같이 MSF의 제조와 상기 MSF의 표면 개질 및 층상조립(layer-by-layer assembly)을 통한 PB 도입을 통해 본 발명의 PB가 도입된 MSF 층상 조립형 복합체의 제조가 완료될 수 있다.

[0071] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴본다. 그러나 본 발명은 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0073] **(제조예 1) MSF의 제조**

[0075] 50 mL 바이알에 PVP 2.4 g, Pluronic P123 1 g과 에탄올 25.34 mL를 넣고 상온에서 6 시간 이상 교반하여 에탄올 용액을 제조한다. 상온에서 PVP와 Pluronic P123이 용해된 에탄올 용액에 TEOS 4.8 mL를 용액에 첨가하여 1 시간 동안 교반한 후, 2 M의 염산 0.4 mL를 첨가하고 1 시간 동안 80 ℃에서 교반하여 방사용액을 제조한다.

[0076] 상기와 같이 제조한 방사용액을 직경이 18 G인 바늘과 연결한 주사기에 넣고 주사기 펌프에 놓은 후 주사기와 수집판 사이의 거리를 15 cm로 조절하였다. 상온에서 20 kV의 전압을 가하고 토출량은 0.6 mL/h 조건으로 수집판을 상하좌우로 운동하여 전기방사하였다.

[0077] 전기방사된 실리카 나노섬유는 120 ℃에서 6 시간 동안 1차 열처리를 진행하고, 650 ℃에서 2차 열처리하여 메조다공성 구조를 형성함으로써, MSF를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 MSF의 평균섬유직경은 463 nm이며, 비표면적은 679.2 m^2/g이고, 기공 부피는 0.336 cm^3/g, 평균기공 직경은 4.7 nm이었다.

[0079] **(제조예 2) MSF의 표면 개질**

[0081] 제조된 MSF에 DAMS을 이용하여 표면 개질을 실시하였다. DAMS를 이용한 MSF의 표면 개질은 상기 MSF 0.5 g을 메탄올 500 mL에 침지시키고, DAMS 4.63 mL를 넣고, 상온에서 7.5 시간 동안 교반한다. 이때 DAMS의 트리메톡시기가 MSF에 표면 하이드록시기와 반응함으로써 DAMS가 상기 MSF에 도입된다. DAMS에 의해 표면 개질된 MSF(이하 MSF-DA)를 120 ℃로 가열하여 미반응 실레인기를 완전히 반응시켰다.

[0083] **(제조예 3) PB 도입**

[0085] 제조예 2에서 제조된 MSF-DA 0.5 g을 $FeCl_3$ 수용액(37.37 mM) 600 mL에 7 시간 동안 침지하여 Fe(III) 이온이 MSF-DA 표면에 흡착되도록 하였다. 상기 반응의 종료 후 MSF-DA를 분리해낸 뒤, 헥사시아노퍼레이트(II) 트리하이드레이트의 수용액 (37.37 mM) 600 mL에 MSF-DA를 다시 침지하여 PB를 형성시켜 PB가 도입된 MSF (MSF-DA-PB)를 제조하였다.

[0087] **(제조예 4) 층상조립(layer-by-layer assembly)을 통한 PB의 도입**

[0089] 본 발명에 따른 PB의 추가적인 도입을 위하여 제조예 3에서 제조된 MSF-DA-PB를 $FeCl_3$ 수용액(37.37 mM) 600 mL에 침지하여 PB의 완전한 형성을 유도했다. 이후 진공오븐에서 60 ℃로 건조하여 층상조립에 의한 PB가 도입된 메조다공성 실리카 나노섬유($MSF\text{-}DA\text{-}PB_{LBL}$)를 제조하였다.

[0091] **(실시예 1) 나노섬유 흡착체의 세슘 이온 제거평가**

[0093] 제조예 3과 제조예 4에서 각각 제조된 두가지 복합 흡착체인 MSF-DA-PB와 $MSF\text{-}DA\text{-}PB_{LBL}$를 사용하여 아래와 같은 방법으로 세슘 이온의 제거율(%)을 평가하였다. 즉, MSF-DA-PB와 $MSF\text{-}DA\text{-}PB_{LBL}$의 10, 30, 50, 70, 100, 150 mg을 100 ppm의 농도를 갖는 세슘 이온 수용액 10 mL에 침지하고 24 시간 방치하여 세슘 이온 흡착 실험을 진행하였다. 이후 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 이용하여 세슘 이온 수용액에 잔존하는 세슘 이온의 함량을 측정하여 아래의 <식 1>에 의거하여 각 세슘 이온 수용액에서의 세슘 이온 제거율(%)을 계산하였다. 그 결과는 아래 표 1과 같다.

[0095] $$\text{세슘 이온 제거율}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \cdots\cdots \quad <\text{식 } 1>$$

[0097] 여기서, C_0는 세슘 이온 수용액의 초기 세슘 이온의 함량이며; C_e는 흡착 24시간 이후 세슘 이온 수용액에 잔존하는 세슘 이온의 함량을 나타낸다.

표 1

[0099]

흡착체 무게 (mg)	10	30	50	70	100	150
제조예 3	10.0%	22.8%	35.9%	42.9%	64.5%	88.2%
제조예 4	14.0%	49.4%	77.6%	93.6%	97.2%	99.7%

[0101] 상기 표 1의 측정결과를 살펴보면, 제조예 3에서 제조한 층상조립을 이용하지 않고 PB를 도입한 메조다공성 실리카 나노섬유 흡착체인 MSF-DA-PB의 경우에는 흡착제의 무게가 150 mg인 경우에서도 세슘 이온 제거율(%)이 90%에 도달하지 못하지만, 제조예 4에서 제조한 층상 조립으로 PB를 도입한 메조다공성 실리카 나노섬유 흡착체인 $MSF\text{-}DA\text{-}PB_{LBL}$의 경우에는 흡착제의 무게가 70 mg인 경우에서도 90%가 넘는 세슘 이온 제거율(%)을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0103] **(실시예 2) 흡착 등온선을 이용한 흡착체의 흡착 성능 평가**

[0105] 제조예 3과 제조예 4에서 각각 제조된 흡착체인 MSF-DA-PB와 MSF-DA-PB_{LBL}를 사용하여 아래와 같은 방법으로 흡착 성능을 평가하였다. 즉, 실시예 1에서 ICP-MS를 이용하여 얻어진 잔존세슘농도의 결과값을 이용하여 MSF-DA-PB와 MSF-DA-PB_{LBL}의 흡착 당량을 비교 평가하였다. 이때 등온 흡착식 모델은 Langmuir 모델인 <식 2>를 이용하여 흡착거동 및 흡착 성능을 비교 평가하였다.

[0107] $$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad \cdots\cdots < 식\ 2 >$$

[0109] 여기서, q_e 및 q_m는 각각 평형 흡착량 및 단층 최대 흡착량 (mg/g)을 나타내고, C_e는 평형 후 용액에 잔류한 세슘의 농도, K_L은 흡착제와 흡착된 물질 상이의 친화도에 대한 상수이다.

표 2

[0112]

흡착제	Langmuir 모델		
	q_m	K_L	R^2
제조예 3	6.540	0.844	0.832
제조예 4	14.66	1.01	0.998

[0114] 상기 표 2를 살펴보면, 제조예 3에서 제조된 MSF-DA-PB의 단층 최대 흡착량은 6.540 mg/g인 반면, 제조예 4에서 제조된 MSF-DA-PB_{LBL}의 단층 최대 흡착량은 14.66 mg/g으로 흡착량이 MSF-DA-PB보다 2배 이상 향상된 것을 알 수 있다. 즉, 층상조립을 통해 메조다공성 실리카 나노섬유에 PB의 도입량이 증가하여 세슘 이온의 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0116] **(실시예 3) 시간에 따른 MSF-DA-PB_{LBL}의 흡착 성능 평가**

[0118] 제조예 4에서 제조된 흡착체인 MSF-DA-PB_{LBL}를 사용하여 시간의 경과에 따른 세슘 이온의 제거율(%)을 측정하고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0120]

흡착시간	제거율(%)
0 분	0
5 분	50.0
10 분	57.4
15 분	61.0
45 분	72.9
180 분	79.6

360 분	87.3
720 분	95.0
1440 분	95.7

[0122] 상기 표 3을 살펴보면, 제조예 4에서 제조한 MSF-DA-PB_{LBL}는 세슘 이온 수용액에 침지 한 후 5 분만에 세슘 이온 제거율(%)이 약 50% 정도로 우수한 제거율을 나타내었다. 또한 720 분 후에는 95%의 세슘 이온의 제거율을 나타내었다.

[0124] **(실시예 4) pH에 따른 흡착 성능 평가**

[0126] 제조예 3과 제조예 4에서 각각 제조된 흡착체인 MSF-DA-PB와 MSF-DA-PB_{LBL}를 사용하여 세슘 이온 수용액의 pH 변화에 따른 세슘 이온의 제거 성능을 평가하였다. 이를 위하여 흡착체 200 mg을 100 ppm의 세슘 이온의 함량을 갖는 pH 3, 7, 10의 세슘 이온 수용액 10 mL에 각각 24시간 동안 침지하였다. 이후 유도 결합 플라즈마 질량 분석기를 이용하여 흡착제가 분리된 여액에 잔존하는 세슘 이온의 함량을 측정하고 <식 1>에 의거하여 세슘 이온 제거율(%)을 계산하였고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0128]

	세슘 이온 제거율(%)		
세슘 이온 수용액의 pH	3	7	10
제조예 3	61.48	70.04	76.75
제조예 4	85.45	97.6	99.7

[0130] 상기 표 4를 살펴보면, 제조예 4에서 제조된 MSF-DA-PB_{LBL} 흡착체는 pH 3의 산성조건에서도 85% 이상의 세슘 이온의 제거율을 나타내었고, 특히 pH 7, 10에서는 97% 이상의 세슘 이온의 제거율을 나타내었다.

[0131] 반면에 제조예 3 에서 제조된 흡착제인 MSF-DA-PB는 모든 pH에서 제조예 4에서 제조된 MSF-DA-PB_{LBL} 흡착체보다 낮은 세슘 이온의 제거율을 나타낸다. 따라서 제조예 4에서 제조된 MSF-DA-PB_{LBL} 흡착체는 다양한 pH 조건에서 세슘 이온 흡착제로 사용할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0132]

[0133] **(실시예 5) MSF-DA-PB_{LBL}의 세슘 이온 선택성 평가**

[0135] 제조예 4에서 제조된 흡착제인 MSF-DA-PB_{LBL}를 사용하여 수용액 중 다양한 이온의 제거율을 측정하고, 그 결과를 표 5에 나타내었다. 이때 칼슘-세슘 이온 혼합 수용액, 칼륨-세슘 이온 혼합 수용액 및 나트륨-세슘 이온 혼합 수용액의 이온 농도를 각각 100 ppm 농도로 제조하여 사용하였다. 그리고 24 시간을 침지 한 후, 상기 MSF-DA-PB_{LBL} 흡착체를 제거하고 수용액 중 각 이온의 농도를 측정하여 제거율을 평가했다.

[0136] 이때 상기 혼합 수용액에서 세슘 이온의 제거율(%)은 <식 1>에 의거하여 측정하였고, 나트륨 이온의 제거율(%)과 칼륨 이온의 제거율(%) 및 칼슘 이온의 제거율(%)은 아래의 <식 3> 내지 <식 5>에 의거하여 측정하였다.

$$\text{나트륨 이온 제거율}(\%) = \frac{P_0 - P_e}{P_0} \times 100 \quad \cdots\cdots \quad <\text{식 } 3>$$

[0138]

[0140] 여기서, P_0는 상기 혼합 수용액에서 초기 나트륨 이온의 함량이며, P_e는 흡착 24시간 이후 혼합 수용액에 잔존하는 나트륨 이온의 함량을 나타내며,

[0141] .

$$\text{칼륨 이온 제거율}(\%) = \frac{K_0 - K_e}{K_0} \times 100 \quad \cdots\cdots \quad <\text{식 } 4>$$

[0142]

[0144] 여기서, K_0는 상기 혼합 수용액에서 초기 칼륨 이온의 함량이며, P_e는 흡착 24시간 이후 혼합 수용액에 잔존하는 칼륨 이온의 함량을 나타내며,

$$\text{칼슘 이온 제거율}(\%) = \frac{Ca_0 - Ca_e}{Ca_0} \times 100 \quad \cdots\cdots \quad <\text{식 } 5>$$

[0146]

[0148] 여기서, Ca_0는 상기 혼합 수용액에서 초기 칼슘 이온의 함량이며, Ca_e는 흡착 24시간 이후 혼합 수용액에 잔존하는 칼슘 이온의 함량을 나타낸다.

표 5

[0150]

혼합 수용액	세슘 이온 제거율(%)	나트륨 이온 제거율(%)	칼륨 이온 제거율(%)	칼슘 이온 제거율(%)
나트륨-세슘 이온 혼합 수용액	97	6	-	-
칼륨-세슘 이온 혼합 수용액	97	-	1	-
칼슘-세슘 이온 혼합 수용액	97	-	-	1.3

[0152] 상기 표 5를 살펴보면, 나트륨-세슘 이온 혼합 수용액과 칼륨-세슘 이온 혼합 수용액 및 칼슘-세슘 이온 혼합 수용액에 제조예 4에서 제조된 MSF-DA-PB_{LBL} 흡착체의 투입시 모든 혼합된 수용액에서 97%로 세슘 이온을 선택적으로 제거하였고, 이때 나트륨, 칼륨, 칼슘 이온의 제거율은 각각 6%, 1% 및 1.3 %로 측정되었다. 즉, 다른 경쟁 이온이 존재하더라도 MSF-DA-PB_{LBL}이 세슘 이온만 선택적으로 흡착할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

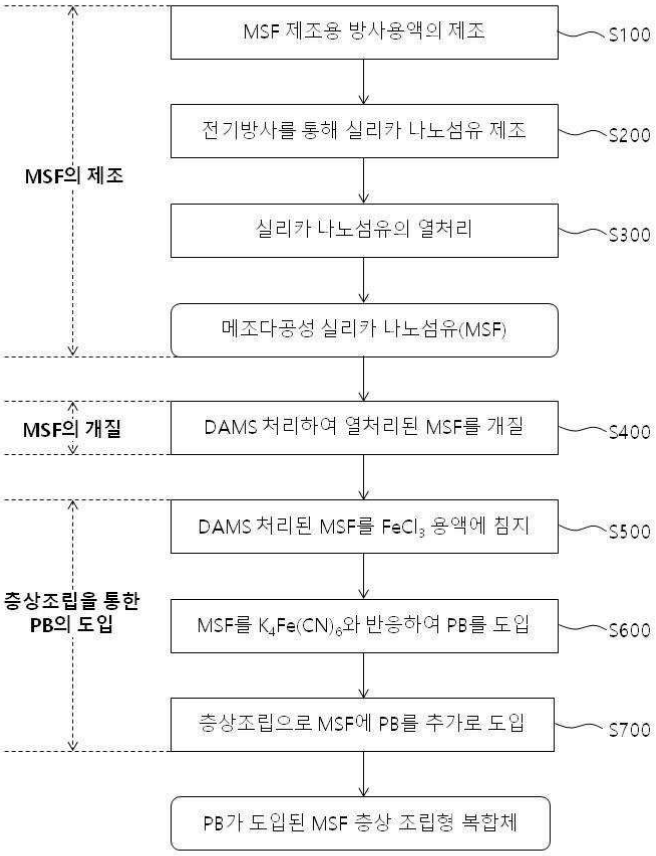
[0154] 이상과 같이 살펴본 결과, 본 발명에 따른 MSF 복합체는 층상조립(layer-by-layer assembly)을 통해 PB의 도입량이 향상되고, 이에 따라 세슘 흡착능이 증대되는 효과를 갖고, 상기 MSF에 PB가 화학적으로 결합되어 세슘 이온의 흡착과정에서 PB가 용출되는 것을 방지할 수 있다. 또한 MSF 복합체는 나노섬유상으로 제조되어 세슘 이온의 흡착 후 회수가 용이하고, 다양한 pH에서도 세슘 이온의 높은 흡착특성을 유지할 수 있는 효과를 갖는 것을 알 수 있다.

[0156] 본 발명은 도면에 도시된 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상

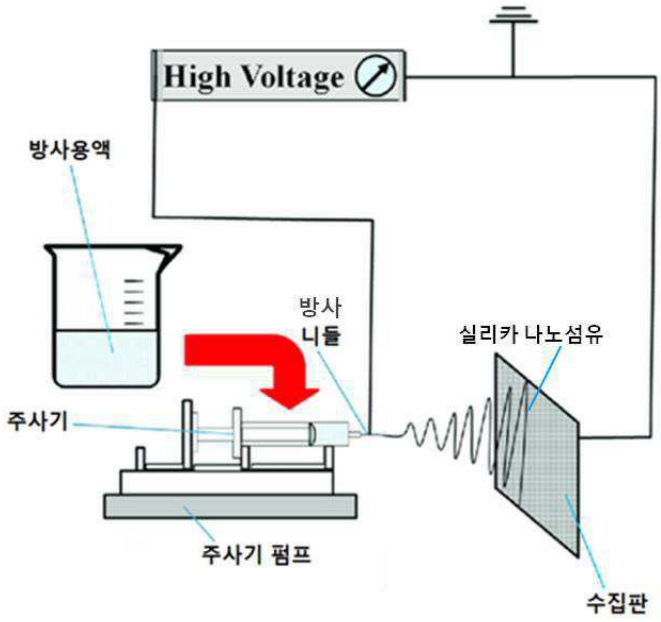
의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 또한 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 하고, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

