

공기접촉 제어를 통한 산화방지 Core-Shell 나노영가철의 제조

안준영 · 김홍석 · 황인성*
부산대학교 사회환경시스템공학과

Synthesis of Oxidation Resistant Core-shell Nanoscale Zero-valent Iron by Controlled Air Contact

Jun-Young Ahn · Hong-Seok Kim · Inseong Hwang*
Department School of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

Experimental studies were conducted to characterize the synthesized nanoscale zero-valent iron (NZVI) which is resistant to oxidation in the atmospheric environment. XRD, XPS, and TEM analyses revealed that the oxidation-resistant NZVI particles formed under various controlled air contact conditions (4, 8 and 12 mL/min) have shells with ~5 nm thickness. The shells consist of magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), predominantly. No substantial differences were found in the shell components and thickness among NZVI particles formed under the various air flow rates. On the other hand, shell was not detected in the TEM image of rapidly oxidized NZVI particles. NZVI particles synthesized under the various air flow rates showed similar TCE degradation performances ($k_{\text{obs}} = 0.111, 0.102, \text{ and } 0.086 \text{ hr}^{-1}$), which are equivalent to approximately 80% of those obtained by the fresh NZVI particles. TCE degradation efficiencies of the NZVI particles (fresh, controlled air contact and rapidly oxidized) were improved after equilibrating with water for one day, indicating that depassivation of the shells occurred. The performances of NZVI particles decreased to 90% and 50% of those of the fresh NZVI particles, when they were equilibrated with the atmosphere for a week and two months, respectively. The NZVI particles synthesized under the controlled air contact would have advantages over traditional NZVI particles in terms of practical application into the site, because of their inertness toward atmospheric oxygen.

Key words : NZVI, Air Contact Control, Oxidation Resistant Shell, Reductive Dechlorination, TCE

요 약 문

본 연구는 대기중에서 안정한 나노크기 영가철을 제조한 후 그 특성을 평가하기 위해 수행되었다. XRD, XPS 분석을 통해 인위적으로 4, 8, 12 mL/min 유량의 공기 접촉을 통해 형성된 shell의 두께는 5 nm로 모두 유사한 것으로 확인되었고, shell의 성분은 magnetite(Fe_3O_4), maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)가 주성분임을 확인할 수 있었다. 4, 8, 12 mL/min의 접촉 공기 유량에 따른 shell의 명확한 성분 및 두께 변화는 확인할 수 없었다. 반면 대기 중에서 공기와 급속으로 접촉시킨 나노크기 영가철의 경우는 TEM 분석 결과 shell 층이 확인되지 않았다. 4, 8, 12 mL/min의 유량으로 공기 접촉된 나노크기 영가철의 TCE 분해능($k_{\text{obs}} = 0.111, 0.102, \text{ and } 0.086 \text{ hr}^{-1}$) 또한 큰 차이를 보이지 않았으며, fresh한 나노크기 영가철에 비해서는 약 80%의 분해효율을 나타내었다. Fresh한 나노크기 영가철 및 4 mL/min과 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철을 물속에서 1일 동안 물과 접촉시킨 후 분해능을 평가한 실험에서는 공기 접촉 후 바로 분해 실험한 것 보다 분해능이 모두 향상되었다. 이는 물과의 반응을 통해 shell 층이 벗겨져 순수한 Fe(0)와 TCE의 접촉이 빨라져서 일어난 결과로 판단되어진다. 또한 각각 1주일과 2달간 대기 중에서 방치한 후 분해 실험한 결과 공기 접촉 후 바로 분해 실험한 결과와 비교해서 분해능이 90%와 50%로 감소하였다. 따라서

*Corresponding author : ihwang@pusan.ac.kr

원고접수일 : 2008. 11. 20 심사일 : 2008. 11. 25 게재승인일 : 2008. 12. 17
질의 및 토의 : 2009. 2. 28 까지

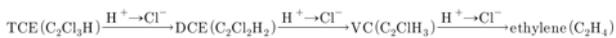
본 연구결과 일정 유량으로 공기 접촉 시킨 나노크기 영가철은 대기 중 산소에 안정하기 때문에 실제 현장 적용에 유리할 것으로 판단된다.

주제어 : 나노크기 영가철, 공기접촉제어, 산화방지 shell, 환원성 탈염소화, TCE

1. 서 론

전 세계적으로 급속한 산업발달로 인해 각종 산업단지 등에서 할로젠계열 유기화합물이 널리 사용되어 왔으며 이로 인해 야기되는 생태계 오염문제 역시 오래 전부터 보고되고 있다. 할로젠계열 유기화합물 중 유기염소계 오염물질로는 PCBs(Polychlorinated Biphenyls), TCE(Trichloroethylene), PCE(Perchloroethylene) 등이 대표적이며 이들은 절연유, 반도체공장, 금속세정공정 등 산업전반에 널리 사용 되어왔다. 그 중 탈지와 세정력이 탁월하여 다량으로 제조되어 여러 용도로 사용되고 있는 TCE는 발암성 물질이며, 난분해성 DNAPL(Dense Non-Aqueous Phase Liquids) 물질이다. TCE와 같은 DNAPL 물질은 비중이 물보다 크고 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 토양이나 지하수에 노출되면 중력에 의해 아래로 이동하여 장기간에 걸쳐 용해되어 환경 및 인체에 심각한 영향을 끼치는 오염원으로 작용한다(환경부, 2003).

이러한 오염물질들의 제어를 위해 다양한 물리화학적, 생물학적 처리에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그 중 토양 및 지하수의 혐기성 환경에서 영가철에 의한 오염물질의 환원은 오래전부터 널리 사용되어 온 처리방법이다. 영가철에 의한 환원적 탈염소화 반응은 영가철이 산화되면서 방출하는 전자를 이용하여 염소계 유기용제를 환원반응에 의해서 쉽게 저감될 수 있는 nonchlorinated hydrocarbons로 전환시키는 공정이며, 다음에 TCE의 대표적 탈염소화 반응 경로를 나타내었다.



영가철은 실제 오염 지하수 처리를 위한 투수성 반응벽체의 매질로 널리 사용되어 왔으며 그 외에도 중금속의 흡착처리, 브롬계열 물질의 환원처리 등 다양한 오염물질의 처리에 관해 연구되어 왔다(김영훈, 2002; 고석오 등, 2005; 유경열 등, 2007; Alowitz and Scherer, 2002; Arnold and Roberts, 2000; Blowes, 2000; Keum and Li, 2005).

최근에는 나노크기의 영가철이 관심의 대상이 되었는데 각각 나노크기 영가철과 산화철로 구성된 core/shell 구조를 가진 것으로 알려진 나노크기 영가철(Kuhn et al., 2002; Nurmi et al., 2005)은 기존의 마이크로 크기 영가철에 비해 상대적으로 약 30~40배 정도 큰 비표면적과

나노입자 특유의 반응성을 이용하여 오염물질 분해효과가 크게 개선된 것으로 알려지면서 그 입자의 특성파악과 오염물질 분해에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다(Liu et al., 2005; Liu and Lowry, 2006; Sun et al., 2006). 나노크기 영가철은 단순히 큰 비표면적을 이용한 분해능 향상뿐만 아니라 기존의 마이크로 영가철이 분해하지 못하는 것으로 알려진 perchlorate, PCB 등의 오염물질에도 일정부분 분해효과가 있는 것으로 알려지고 있다(Wang and Zhang, 1997; Xiong et al., 2007). 또한 작은 입자크기 때문에 토양의 직접 주입에는 보다 유리한 것으로 알려져 고분자 전해질 및 계면활성제 등을 이용하여 토양주입이 용이한 형태로의 개질을 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다(Farrokhpay, 2004; Lee et al., 2007; Phenrat et al., 2007; Sun et al., 2007).

하지만 나노크기 영가철은 작은 입자 크기 때문에 산소와 반응 시 급격하게 산화되어 환원능을 쉽게 잃어버리는 특성으로 인해 제조, 보관, 이동, 현장적용 등의 공정에서 다루기가 쉽지 않으며 비용 또한 많이 소모된다는 단점을 가지고 있다. 이렇듯 나노크기 영가철은 큰 비표면적 때문에 나타나는 높은 반응성과 급속한 산화성이라는 장, 단점을 동시에 가지고 있다. 최근에는 다양한 나노크기 영가철 중에서도 NaBH_4 를 이용한 환원을 통해 합성한 나노크기 영가철을 오염물질 처리에 이용할 경우 boron에 의한 2차 오염을 일으킬 수 있다는 단점도 지적되고 있다(Chen et al., 2004).

나노크기 영가철에는 수 나노미터의 산화막이 형성되어 있는데 이 shell은 온도, 수분, 산소에 민감하여 일반 대기 및 산소가 존재하거나 존재하지 않는 물속 등의 환경 조건과 나노크기 영가철의 합성 방법에 따라 FeOOH , Fe_3O_4 , FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 등의 철산화물과 무정형 물질 등 다양한 성분을 가진다. 앞서 언급한 바와 같이 기기분석을 통한 나노크기 영가철 입자의 구조적 특성파악이나 개질을 통한 현장 적용연구는 활발한 반면 shell과 관련한 급속한 산화방지에 대한 연구는 미미한 수준에 있다. 그러나 최근 Sohn et al.,(2006)에 의해 미량의 공기 접촉을 통해 나노크기 영가철의 급속한 산화 특성의 극복 가능성이 알려지면서 나노크기 영가철의 안정성과 관련된 shell에 대한 연구가 주목받고 있다(LI and Zhang, 2006; Li and Zhang, 2007; Martin et al., 2008; Sarathy et

al., 2008). 공기 접촉을 통한 core/shell 구조 나노크기 영가철의 제조는 일종의 전처리 기술로서, 제조된 나노크기 영가철의 표면에 미세한 shell이 형성되게 하여 나노크기 영가철이 급속하게 산화되는 것을 방지할 수 있는 방법이다. 이러한 shell의 성분을 규명하기 위한 방법으로 X-ray Diffraction(XRD), X-ray Photoelectron Spectrometry(XPS), High-resolution Photoelectron Spectrometry(HR-XPS)가 가장 많이 이용되는데 XRD 분석만으로는 결정화된 물질만이 동정되므로 shell 특성 규명 시 주위가 필요하며, XPS 분석은 같은 종류의 원자들이라도 그 원자들이 처해있는 화학적 환경이 다르게 되면 이들의 결속에너지가 조금씩 달라지는 화학적 이동(chemical shift) 현상과 시료 자체의 성질에 의한 잡 피크가 생길 수 있으므로 XPS 분석에 의한 결과의 해석 시 이점을 고려하여 해석할 필요가 있다.

이처럼 많은 연구에도 불구하고 안정성을 유지하는데 있어 가장 중요한 역할을 하는 shell의 정확한 성분 규명과 산소 농도가 shell의 특성에 미치는 영향 등, 보다 체계적인 연구는 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 고온에서 H₂를 이용한 환원을 통해 합성된 상업용 나노크기 영가철을 이용하여 다양한 실험을 통해 인위적으로 각각의 유량을 달리하여 공기를 접촉시켜 호기성 조건에서 안정성을 유지하는데 결정적인 역할을 하는 shell을 가진 나노 영가철을 제조하고, 그 성분을 TEM, XRD, XPS 등의 기기분석을 통해 규명하여 접촉 공기 유량이 shell 두께, 형상 및 TCE 분해능에 미치는 영향을 평가하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 모든 물은 탈이온수를 사용하였으며, TCE(99%, HPLC stabilized, Acros Organics)는 원액을 Methanol(99%, HPLC grade, J.T. Baker) 용액에 희석시켜 stock 용액을 제조하여 사용하였고, 순수한 나노 크기 영가철(RNIP-10DS, Toda kogyo Corporation, Japan)은 상업용으로 시판되는 것을 구입하여 혐기성 챔버(Bactron 1.5, Shel Lab, USA) 내에서 보관 및 건조 후 사용하였

다. Fresh한 나노크기 영가철은 제조된 후 공기와 접촉되지 않은 순수한 나노크기 영가철을 의미하며, 물리적 특성은 다음과 같다(Table 1).

2.2. 인위적 공기 접촉 제어를 통한 shell 형성 실험

나노크기 영가철의 shell(산화철 막) 형성을 위하여 인위적으로 공기를 4, 8, 12 mL/min, 급속(대기 중에서 급속산화)으로 접촉시켰으며, 공기 접촉 제어는 250 mL schlenk flask에 fresh한 나노크기 영가철을 5 g씩 담은 후 MFC(mass flow controller)를 이용하여 각각 4, 8, 12 mL/min의 유량으로 제어하여 24시간 동안 공기를 접촉시켰으며, 급속(대기 중에서 급속산화)의 경우 혐기성 챔버에서 5 g을 정량하여 밀봉한 후 일반 대기 중에서 넓은 접시 위에 붓고 5분간 교반을 통해 산소와 급속으로 접촉시켰다. 공기 접촉 제어 전처리 작업이 끝난 샘플은 vial에 담아 밀봉하여 혐기성 챔버에서 보관하였다. Shell 형성 모식도는 Fig. 1과 같다.

2.3. TCE의 회분식 분해 실험

TCE의 분해능 평가를 위한 회분식 반응 실험은 4, 8, 12 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 경우 40 mL 반응조(borosilicate clear vial) 내에 각각 0.4 g씩, fresh한 나노크기 영가철 및 4 mL/min, 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 경우 0.5 g씩 물 25 mL에 첨가하여 슬러리 상태로 주입하였다. TCE 초기 농도는 각각 0.214, 0.167 mM로 고정하여 Teflon mininert valve를 이용하여 밀봉하였으며 orbital shaker를 이용하여 200 rpm으로 교반하였다. 시료채취는 시간별로 headspace에서 gas tight syringe를 이용하여 50 µL씩 취하였으며 GC를 통해 TCE 농도를 분석하였다. 또한 Matlab 프로그램(version 7.1, The Mathworks, Inc.)을 이용하여 반응 속도상수(k_{obs})를 분석하였다. Fresh한 나노크기 영가철의 경우 그 산소와의 접촉을 배제하기 위하여 혐기성 챔버 내에서 산소를 제거한 물을 사용하여 수행되었고, 이를 제외한 다른 실험들은 따로 산소를 제거하지 않고 사용하였다. Shell이 형성된 나노크기 영가철은 산소를 제거한 물과 제거하지 않은 물에서의 반응성이 거의 동일한 것으로 예비 실험을 통해 확인되었다.

Table 1. Characteristics of Fe nanoparticles

pH (solution in water)	BET (m ² /g)	Density (g/cm ³)	wt (%)	
			α-Fe(0)	Fe ₃ O ₄
11	22.7	1.27	65	35

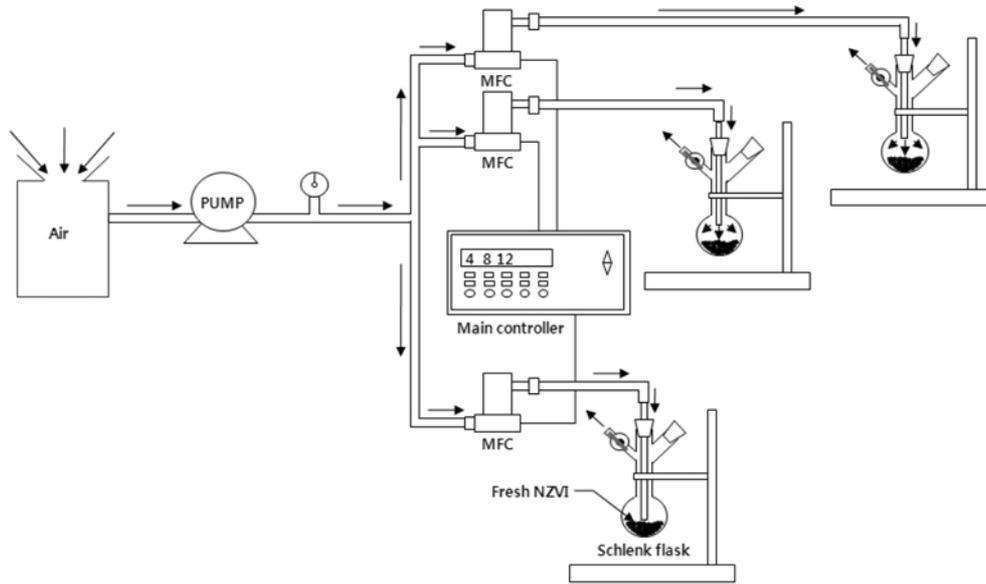


Fig. 1. Schematic procedure of air contact for shell formation.

2.4. 기기분석

TCE 분석에는 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 Gas Chromato-graph(Younglin M600D, Korea)를 이용하였다. Injector의 온도 260°C, detector의 온도 290°C, column의 온도 57°C에서 등온 유지하였으며, carrier gas의 flow는 2 mL/min, split ratio는 3 : 1로 하였다. 또한, GC column은 HP-VOC(Agilient, 0.5 mm × 30 m)를 사용하였다.

형상 및 shell의 두께를 확인하기 위해 각각의 샘플들은 메탄올에 담아 30분간 초음파를 통해 분산시킨 후 TEM(JEM-2011, Jeol corp.) 분석을 하였고, shell 성분을 확인하기 위해 혐기성 챔버 내에서 완전 건조시킨 파우더 형태의 나노크기 영가철을 이용하여 XRD(Rigaku D/Max-II A, Japan) 및 XPS(ESCALAB 250, VG Scientifics) 분석을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Core/shell 구조 나노영가철의 형상학적 특성평가

MFC(mass flow controller)를 이용하여 각각 4, 8, 12 mL/min, 급속(대기 중에서 급속산화)으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철에 대한 shell의 두께 변화를 평가하였다. 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. TEM 분석 결과를 통해 상업용 나노크기 영가철은 비교적 타원형에 가까운 형상을 띄며 서로 뭉쳐진 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 일부 판상 및 다각형의 형태도 존재하는 것으

로 확인되었다. Toda사에서 제공하는 자료에 의하면 본 실험에 사용된 나노크기 영가철은 평균 입경이 40-60 nm 정도이며 비표면적은 23 m²/g을 가진다. 본 연구의 TEM 분석 결과 shell의 두께는 4, 8, 12 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철 입자 모두 주변에 ~5 nm 내의 shell(산화철 막)이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 공기접촉 유량에 따른 shell의 두께 변화를 예상하였으나 육안으로 구별할 수 있을 정도의 변화는 관찰되지 않았기 때문에 HR-TEM을 통한 보다 정밀한 분석을 수행하거나 과량의 공기접촉을 통해 shell의 변화를 관찰할 필요가 있다고 판단된다.

TEM 분석을 통해 확인한 나노크기 영가철 입자의 모양, 입자들의 집합형태, shell의 두께 등은 나노 영가철의 합성 방법과 그 조건에 따라 연구자들마다 차이가 있기는 하지만 본 연구를 포함하여 대부분의 결과값들이 허용 가능한 범위 내에 존재한다는 것을 알 수 있었다(Liu et al., 2005; Martin et al., 2008; Nurmi et al., 2005). 일반적으로 철은 순수한 Fe(0)의 상태에서도 표면에 수 나노미터의 얇은 산화막이 존재하는 것으로 알려져 있다. 위에서 언급한 선행 연구자들이 발견한 shell의 형상은 이와 같이 원래 존재하던 산화막이라 여겨지는 반면 본 연구에서 나타난 shell은 TEM 분석만으로 특별한 차이를 발견할 수는 없었지만 공기접촉제어라는 의도적인 방법에 의해 생성되어 산화방지라는 특성을 가지 shell이라는 점에서 그 차별성을 찾을 수 있다고 판단된다.

미량의 공기를 천천히 접촉시킨 나노크기 영가철과는

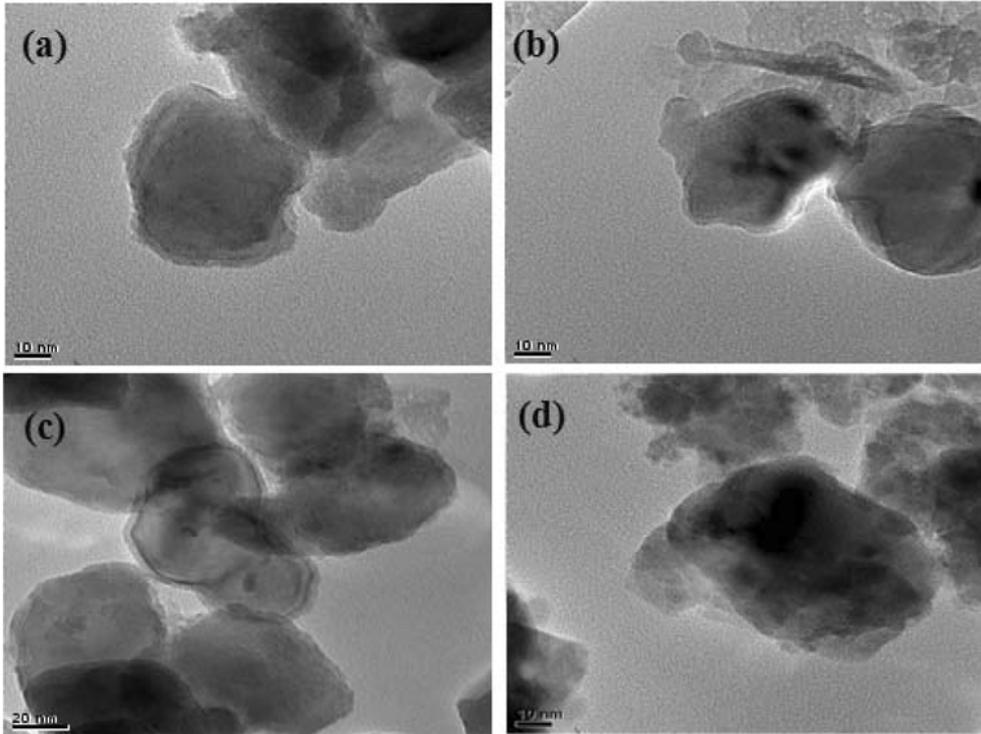


Fig. 2. TEM image of Fe nanoparticles contacted with various air flow rates: (a) 4 mL/min, (b) 8 mL/min, (c) 12 mL/min and (d) rapidly oxidized.

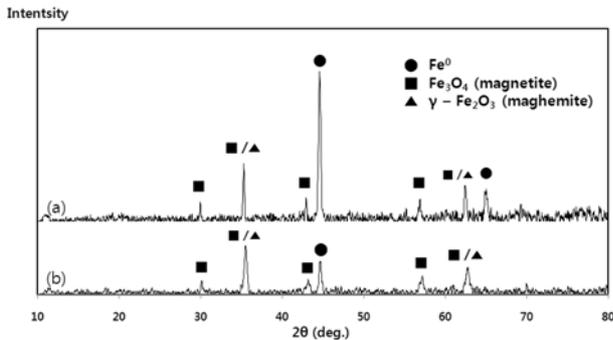


Fig. 3. XRD peaks of the NZVI particles: (a) Particles under controlled air contact (4 mL/min) and (b) Particles rapidly oxidized.

대조적으로 급속(대기 중에서 급속산화)으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철 표면에는 shell(산화철 막)을 확인할 수 없었다. 급속산화 시 강한 발열반응과 함께 영가철의 표면이 약간의 붉은 빛을 띠는 검붉은 색으로 변한 것으로 보아 hematite 등의 산화철도 생성된 것으로 예상되었다.

3.2. Core/shell 구조 나노영가철의 광물학적 특성평가

XRD, XPS 분석을 통해 shell의 성분을 규명하고자 하였으며, 결과는 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석 결과 영가철(Fe(0)) 및 산화철(magnetite

(Fe₃O₄), maghemite(γ-Fe₂O₃) 성분들이 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4 (a), (c)의 XPS 분석에서 Fe2p 일부 구간을 나타낸 결과 710.7 eV, 724.6 eV peak가 검출되어 Fe₃O₄, Fe₂O₃가 존재하는 것이 확인되었고 Fig. 4 (b), (d)의 O1s의 일부 구간에서도 529.8~529.9 eV peak가 검출되어 Fe₃O₄, Fe₂O₃가 존재한다는 것이 확인되었다. 530.2~530.3 eV peak는 carbonyl group을 나타낸다. 이 carbonyl group은 샘플을 준비하거나 이동하는 과정에서 이산화탄소 또는 탄화수소의 접촉에 의해 생성된 것으로 판단된다. 따라서 XRD, XPS 분석을 통해 shell은 결정질의 magnetite(Fe₃O₄), maghemite(γ-Fe₂O₃)를 주 성분으로 하는 산화철 막일 것으로 판단된다. Liu and Lowry,(2006)과 Sarathy et al.,(2008) 등은 H₂를 이용하여 goetite 및 hematite를 환원시켜 제조한 나노크기 영가철(Toda Kogyo Corp., Japan)을 둘러싸고 있는 shell의 성분은 magnetite(Fe₃O₄)와 maghemite(γ-Fe₂O₃)라고 언급하였으며(Liu and Lowry, 2006; Kuhn et al., 2002; Nurmi et al., 2005; Sarathy et al., 2008; Signorini et al., 2003), Li and Zhang(2006), Liu et et al.,(2005), Martin et et al.,(2008)은 철염(FeCl₃ · 6H₂O, Fe₂SO₄ · 7H₂O)을 NaBH₄로 환원시켜 제조한 나노크기 영가철의 표면을 덮고 있는 shell의 성분은 iron oxides와 iron oxyhydroxide

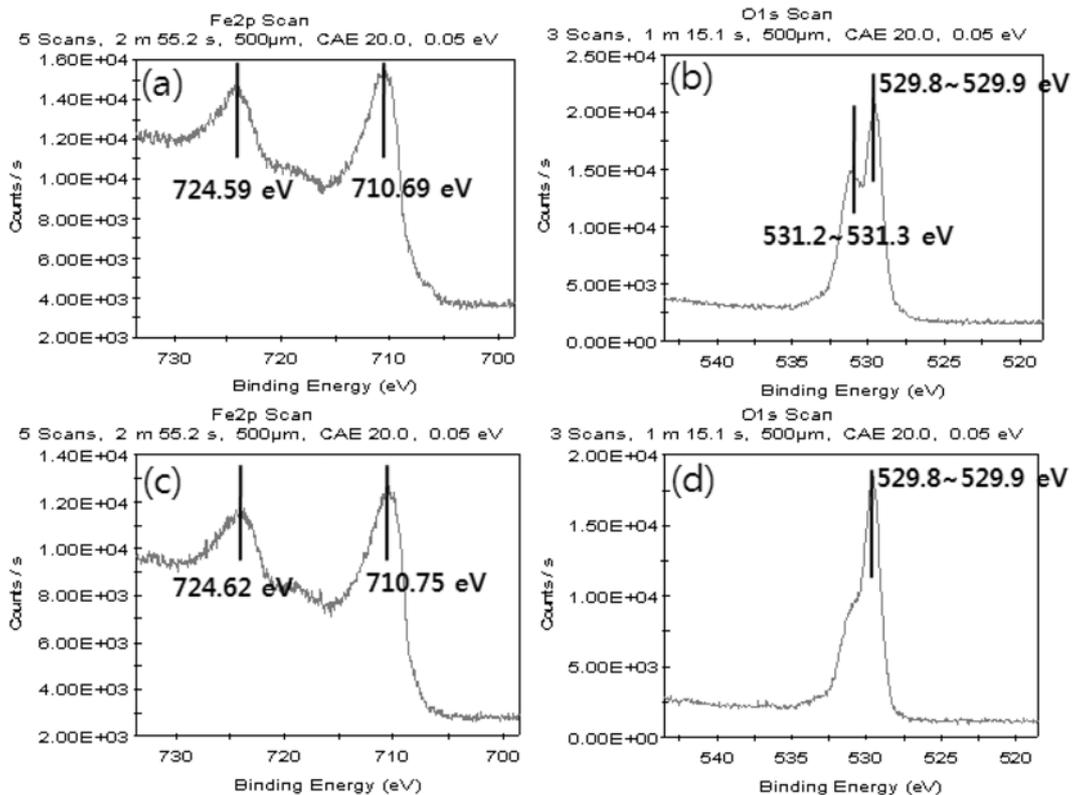


Fig. 4. Results of XPS analysis of NZVI contacted with various flow of air: (a) 4 mL/min (Fe2p scan), (b) 4 mL/min (O1s scan), (c) rapidly oxidized (Fe2p scan) and (d) rapidly oxidized (O1s scan).

(FeOOH)라고 언급하였다. 타 연구진에서 언급한 shell은 샘플의 합성 후 실험 및 보관을 위한 이동 중 산소 또는 수분과의 접촉에 의해 생성된 의도하지 않은 shell이지만 본 연구에서는 인위적으로 공기를 접촉시켜 shell을 형성시킨 것으로 같은 방법에 의해 제조된 나노크기 영가철을 둘러싸고 있는 shell은 그 성분이 같으며, 다른 방법에 의해 제조된 경우는 shell 성분에 다소 차이가 있었다. 이는 shell 산화물의 성분은 나노크기 영가철의 제조 방법과 산소 및 수분의 유무, 대기 및 수환경 등의 환경 조건에 영향을 받기 때문이라 판단된다(Kuhn et al., 2002; Li et al., 2006; Sun et al., 2006).

또한 Fig. 3 (a), (b)와 Fig. 4 (a), (b)의 비교 결과를 보면 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철이 4 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철에 비해 Fe(0), magnetite(Fe_3O_4), maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 성분들이 더 적게 검출되었는데, 이러한 결과에 대한 해석을 위해서는 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단된다. 8, 12mL/min의 경우 4 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노영가철과 비슷한 결과를 보였다.

3.3. 여러가지 공기접촉 조건에 따른 TCE 분해능 평가

나노크기 영가철을 이용하여 4, 8, 12 mL/min의 여러 유량으로 공기를 접촉시켜 shell을 형성시킨 후 그 분해능을 평가하였다. 그 결과 TCE의 분해 반응은 반응속도상수(k_{obs})를 적용하여 모사된 유사 일차분해반응(pseudo-first-order degradation)으로 잘 표현되는 것으로 판단되었다. 이를 통해 4, 8, 12 mL/min의 공기를 접촉시켜 shell이 형성된 나노크기 영가철을 이용한 TCE의 k_{obs} 값은 각각 0.111, 0.102, 0.086 hr^{-1} 으로 유사한 분해능을 가진다는 것을 알 수 있었다. 그리하여 다음 실험에서는 4 mL/min의 공기 접촉으로 shell이 형성된 나노크기 영가철을 대표적인 shell 형성 반응매질로 사용하였다.

Fresh한 나노크기 영가철 및 4 mL/min, 급속으로 공기 접촉된 나노크기 영가철의 또 다른 회분식 분해실험을 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 인위적으로 공기를 접촉시키지 않은 fresh한 나노크기 영가철은 k_{obs} 가 0.357 hr^{-1} 로 약 9시간 만에 거의 완전 분해가 되어 가장 빠른 분해능을 보였으며, 4 mL/min으로 공기 접촉된 나노크기 영가철 또한 k_{obs} 가 0.280 hr^{-1} 로 10시간 만에 거의 완전 분해가 되어 근소한 차이를 보였지만 유사한 분해능을 보

Table 2. Comparison of kinetics of TCE degradation of various study

초기 TCE 농도 (mM)	Fe ⁰ 첨가량 (g/L)	분해 시간 (hours)	합성 방법 (Fe ⁰)	교반 속도 (rpm)	수행 연구진
0.03	1.96	1.3	NaBH ₄ 에 의한 철염(FeSO ₄ · 7H ₂ O)의 환원	30	Liu et al, 2005
0.03	1.94	4.5	고온(200-600°C)에서 H ₂ 에 의한 환원(Toda corp.)	30	Liu et al, 2005
0.15	20	2	NaBH ₄ 에 의한 철염(FeCl ₃ · 6H ₂ O)의 환원	30	Wang and Zhang, 1997
0.05	10	3	NaBH ₄ 에 의한 철염(FeCl ₃ · 6H ₂ O)의 환원	30	Sun et al, 2007
0.167	20	7	고온(200-600°C)에서 H ₂ 에 의한 환원(Toda corp.)	200	본 실험

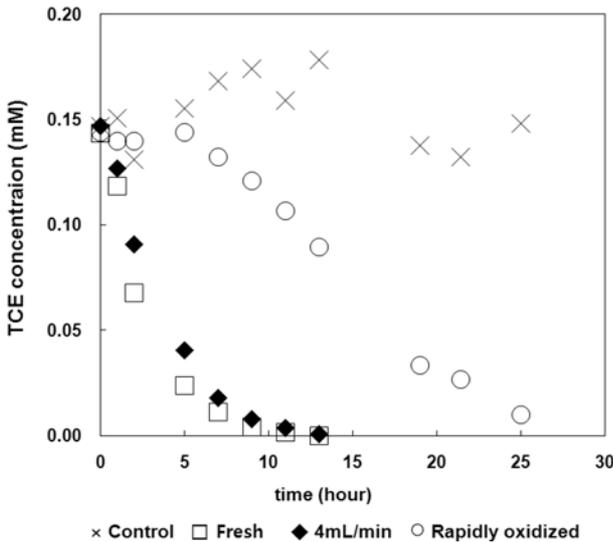


Fig. 5. Kinetics of TCE degradation by various air contacted NZVI.

이는 것으로 확인되었다. 급속(대기 중에서 급속산화)으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 경우는 k_{obs} 값이 0.056 hr⁻¹로 25시간 만에 거의 완전 분해되어 fresh한 나노크기 영가철 및 4 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 분해 실험 결과와 비교해서 그 분해능이 현저히 떨어지지만 분해능은 가지고 있는 것으로 확인되었다.

나노크기 영가철을 이용한 TCE 분해능을 평가한 다른 연구진의 결과는 Table 2와 같다. Liu et al.,(2005)는 철염을 NaBH₄의 환원을 통해 제조한 나노크기 영가철과 고온(200~600°C)에서 H₂의 환원을 통해 제조한 Toda (RNIP-10DS)사 나노크기 영가철을 이용하여 TCE 분해 실험한 결과 반응속도상수(k)가 각각 0.014, 0.003 Lhr⁻¹ m²로 0.03 mM을 0.2 g의 나노크기 영가철로 1.3, 4.5 시간 만에 거의 완전 분해하여 철염을 NaBH₄의 환원을 통해 제조한 나노크기 영가철의 분해능이 Toda(RNIP-10DS) 나노크기 영가철 보다 약 4배 빠른 결과를 보였다고 언급하였다. 이 결과는 본 실험을 통해 얻은 우리의 결과와 다소 차이가 있으나 실험 방법 및 실험 조건이 다르기 때문에 단순 비교하기는 어렵다.

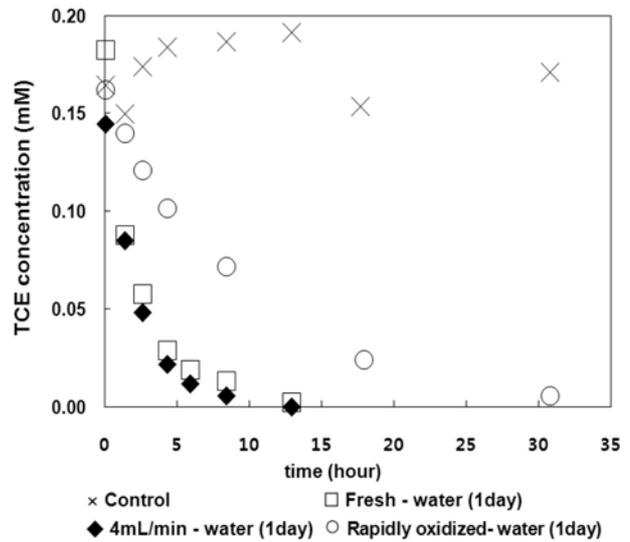


Fig. 6. Effect of pre-reaction in water prior to TCE injection for TCE degradation.

같은 4 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 TCE 분해 실험 결과에 따른 반응속도상수(k_{obs})가 다른 이유는 두 실험의 초기 농도가 각각 0.214, 0.167 mM로 다르며, 나노크기 영가철의 첨가량도 각각 0.4, 0.5 g으로 다르기 때문이다. 공기 접촉을 통해 shell을 형성시킨 나노크기 영가철은 예비 실험을 통해 반응용액 중 산소 제거 유무에 관계없이 비슷한 결과를 보이는 것으로 확인되었으며, 본 실험의 결과를 종합해 볼 때 제조된 core/shell 구조 나노크기 영가철은 산소에 대한 안정성이 뛰어난 우수한 나노크기 영가철이라 판단된다.

3.4. 개질된 나노크기 영가철의 안정성 평가

일반적으로 나노크기 영가철을 토양 및 지하수에 주입 시 슬러리 상태로 제조하여 주입을 하며 이러한 전처리 작업에서 대기 중 공기와 물속에 존재하는 산소와의 접촉을 배제할 수 없다. 따라서 본 실험에 의해 제조된 core/shell 구조 나노크기 영가철의 일반 대기 및 물속에서의 안정성 유지 가능성과 매질 내에서 특성 변화를 평가하기 위해 다음의 실험들을 수행하였다. fresh한 나노크기 영가

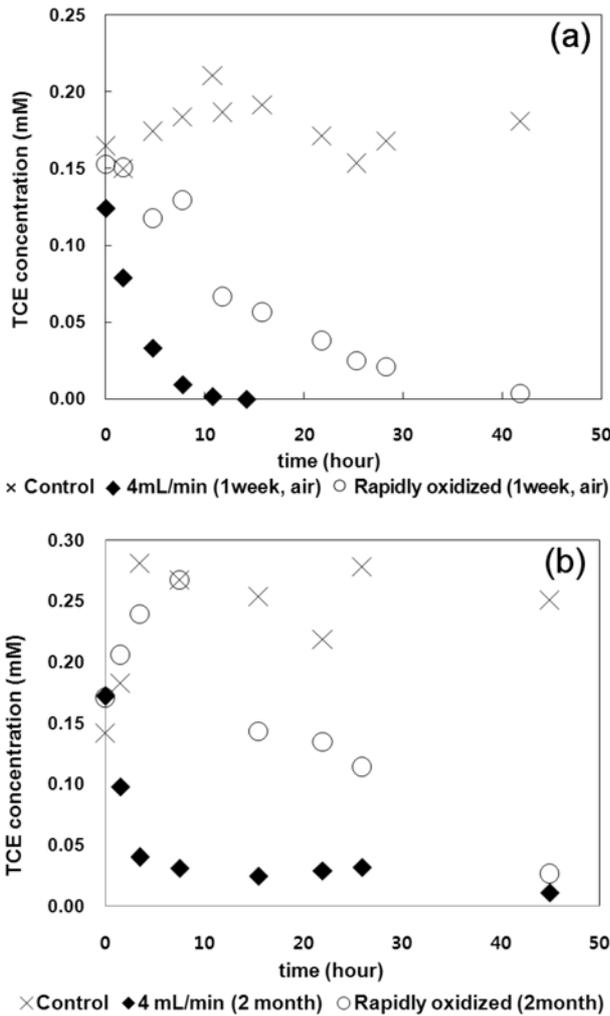


Fig. 7. Effect of aging in atmosphere prior to TCE injection for TCE degradation. (a) 1 week and (b) 2 month.

철 및 4 mL/min과 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철을 물과 하루 동안 교반시킨 후 TCE 분해 실험을 하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. 이 결과 반응속도상수(k_{obs})가 fresh한 나노크기 영가철 및 4 mL/min과 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철이 각각 0.436, 0.425, 0.106 hr^{-1} 으로 확인되었으며, 이는 Fig. 5의 k_{obs} 값과 비교했을 때 fresh한 나노크기 영가철은 18% (0.357 → 0.463), 4 mL/min으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 경우 34%(0.280 → 0.425) k_{obs} 값이 증가한 것으로 확인되었고, 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 경우는 k_{obs} 값이 47%(0.056 → 0.106) 증가하였음을 확인할 수 있었다. 앞선 공기 접촉시킨 후 바로 실험한 결과와 비교해서 물속에서 하루 동안 물과 접촉시킨 경우 모두 반응속도상수(k_{obs})가 증가하였는데 이는 물과의 반

응을 통해 나노크기 영가철의 표면에 형성되어 있던 shell(산화철 막)이 벗겨져 fresh한 나노크기 영가철이 드러나면서 TCE와의 접촉이 빨라져서 일어난 결과로 판단된다. Sarathy et al.,(2008)은 shell이 존재하는 Toda (RNIP-10DS) 나노크기 영가철은 산소가 제거된 물속에 주입되면 1~2일 내 3개의 산화철막(shell)이 녹아나 반응성이 증가하였다가 2~3개 산화철이 새롭게 생성되어 반응성이 점점 떨어지나 수 주에서 수 개월은 안정성을 유지할 수 있다고 언급하였으며 이는 본 연구의 해석과 일치하는 결과이다.

Fresh한 나노크기 영가철 및 4 mL/min, 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철을 대기 중에서 1주일과 2달간 방치한 후 분해 실험한 결과는 Fig. 7과 같다. 대기 중에서 1주일간 방치한 경우에는 공기 접촉시킨 후 바로 분해 실험한 결과와 비교해서 분해시간에 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 2달간 방치한 나노크기 영가철의 경우 분해시간이 2배정도 느려진 것을 확인할 수 있었는데, 이는 시간이 흐름에 따라 공기가 천천히 shell 층을 통과하여 fresh한 나노크기 영가철을 산화시켜 전자를 제공할 수 있는 나노크기 영가철이 줄어든 결과로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 조건으로 공기 접촉 시킨 core/shell 구조 나노크기 영가철을 제조하여 안정성 유지와 관련이 있는 shell의 성분을 규명하고, 공기 접촉의 유량이 shell(산화철 막)의 두께 및 TCE 분해능에 미치는 영향을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 인위적으로 공기를 접촉 시킨 상업용 나노크기 영가철은 Fe⁰의 core 주위를 급속한 산화를 방지하는 역할을 하는 shell(산화철 막)로 덮여져 있으며, shell의 두께는 12 mL/min 이내에서는 접촉 공기의 유량이 달라도 ~5 nm로 유사하다는 것을 확인하였다. 또한 XRD, XPS 분석을 통해 공기접촉 시킨 나노크기 영가철의 표면에 형성된 shell의 주성분은 magnetite(Fe₃O₄), maghemite(γ -Fe₂O₃)일 것으로 판단된다.

2) Fresh한 나노크기 영가철과 4, 8, 12 mL/min, 급속으로 공기 접촉시킨 나노크기 영가철의 회분식 TCE 분해 실험 결과 4, 8, 12 mL/min으로 공기 접촉된 나노크기 영가철들의 경우 분해능에는 거의 차이가 없었으며, fresh한 나노크기 영가철에 비해서는 80% 정도의 분해능을 보이며, 급속으로 공기 접촉된 나노크기 영가철의 경우는 분해능이 현저히 떨어지는 것으로 확인되었다. 반응속도상

수(k_{obs}) 분석을 통해서도 같은 결과가 확인되었다.

3) 여러 조건에 의해 shell을 형성시킨 나노크기 영가철을 일정기간 동안 물 또는 대기 중에서 반응 시킨 후 TCE 분해능을 평가한 결과 물속에서 1일 동안 교반시킨 경우 공기 집축 후 바로 분해 실험한 결과와 비교해서 반응속도상수(k_{obs})는 fresh한 나노크기 영가철과 4 mL/min, 급속으로 공기 집축시킨 나노크기 영가철 모두 각각 18, 34, 47% 정도 증가하였다. 대기 중에서는 1주일 동안 공기집축을 시킨 경우에는 큰 차이가 없으나, 2개월 후에는 반응성이 절반 정도로 감소하는 것을 확인하였다.

4) 본 연구를 통해 제조한 표면개질(shell 형성) 나노크기 영가철은 대기 중에서 급속하게 산화되는 기존의 나노영가철의 단점을 어느 정도 극복한 반응매질임을 확인하였다. 차후 shell 성분의 정확한 함량비 등의 추가적인 연구결과가 얻어진다면 토양 및 지하수 복원에 적용 가능한 경쟁력 있는 반응매질로서 개발할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

이 논문 또는 저서는 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (“KRF-2005-202-D00275”)

참 고 문 헌

김영훈, 2002, 팔라듐으로 코팅된 영가철을 이용한 염화페놀류의 환원적 분해, 한국폐기물학회지, **19**(5), 623-629.

고석오, 송호철, 김영훈, 2005, 용존가스 종류 및 화학적 조건별 영가철(Fe^0)에 의한 6가크롬의 반응성 평가, 대한환경공학회지, **25**(5B), 407-412.

유경열, 옥용식, 양재의, 2007, 영가철(Zerovalent Iron)을 이용한 수용액 중 비소(v)의 불용화, 한국환경농학회지, **26**(3), 197-203
환경부, 2003, 2002 전국 지정폐기물의 발생 및 처리현황.

Alowitz, M.J. and Scherer, M.M., 2002, Kinetics of nitrate, Nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 299-306.

Arnold, W.A. and Roberts, A.L., 2000, Pathway and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with $Fe(0)$ particles, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1794-1805.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., and McRae, C.W.T., 2000, Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Contami. Hydrol.*, **45**(1-2), 123-137.

Chen, S.S., Hsu, H.D., and Li, C.W., 2004, A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, *Nanoparti. Res.*, **6**,

639-647.

Farrokhpay, S., 2004, Interaction of polymeric dispersants with Titania pigment particles, *Ph.D. Dissertation, University of South Australia*, p.174.

Keum, Y.S. and LI, Q.X., 2005, Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zero valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2280-2286.

Kuhn, L.T., Bojesen, A., Timmermann, L., Nielsen, M.M., and Morup, S., 2002, Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 13551-13567.

Lee, Y.C., Kwon, T.S., Yang, J.S., and Yang, J.W., 2007, Remediation of groundwater contaminated with DNAPLs by biodegradable oil emulsion, *J. Hazard. Mater.*, **140**, 340-345.

Li, X.Q., Elliott, D.W., and Zhnag, W.X., 2006, Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and Engineering Aspects, *Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci.*, **31**(4), 111-122.

Li, X.Q. and Zhang, W.X., 2006, Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration, *Langmuir*, **22**, 4638-4642.

Li, X.Q. and Zhang, W.X., 2007, Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles-a study with high resolution x-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 6939-6946.

Liu, Y. and Lowry., 2006, Effect of particle age (FeO Content) and solution pH on ZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6085-6090.

Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., and Lowry, G.V., 2005, TCE dechlorination rate, pathway, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1338-1345.

Martin, J.E., Herzing, A.A., Yan, W., Li, X.Q., Koel, B.E., Kiely, C.J., and Zhang, W.X., 2008, Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles, *Langmuir*, **24**, 4329-4334.

Nurmi, J.T., Tratny, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, J.C., and Driessen, M.D., 2005, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1221-1230.

Phenrat, T., Liu, Y., Kim, H. J., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R. D., and Lowry, G. V., 2007, Effect of adsorbed polyelectrolytes of TCE dechlorination and product distribution by $Fe(0)/Fe$ -oxide nanoparticles, *American Chemistry Society 233rd International Meeting*, Mar. 25-29.

Sarathy, V., Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., Baer, D.R., Amonette, J.E., Chun, C.L., Penn, R.L., and Reardon, E.J.,

- 2008, Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 2286-2293.
- Signorini, L., Pasquini, L., and Savini, L., 2003, Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles, *Phys. Rev. B*, **68**(19), 195-202.
- Sohn, K.G., Kang, S.W., Ahn, S.Y., Woo, M.W., and Yang, S., 2006, Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5514-5519.
- Sun, Y., Li, X., Cao, J., Zhang, W., and Wang, H., 2006, Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **120**, 47-56.
- Sun, Y.P., Li, X.Q., Zhang, W.X., and Wang, H.P., 2007, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids Surf., A.*, **308**, 60-66.
- Wang, C.B. and Zhang, W.X., 1997, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, **31**(7).
- Xiong, Z., Zhao, D., and Pan, G., 2007, Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles, *Water Research*, **41**, 3497-3505.