

Cobalt and Nickel Ferrocyanide-Functionalized Magnetic Adsorbents for the Removal of Radioactive Cesium

방사성 세슘 제거를 위한 코발트 혹은 니켈 페로시아나이드가 도입된 자성흡착제

Kyu Sun Hwang^{1,2}, Chan Woo Park¹, Kune-Woo Lee¹, So-Jin Park^{2*}, and Hee-Man Yang^{1*}

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

²Chungnam National University, Daehakro 99beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

황규선^{1,2}, 박찬우¹, 이근우¹, 박소진^{2*}, 양희만^{1*}

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99번길

(Received September 30, 2016 / Revised October 19, 2016 / Approved October 25, 2016)

Cobalt ferrocyanide (CoFC) or nickel ferrocyanide (NiFC) magnetic nanoparticles (MNPs) were fabricated for efficient removal of radioactive cesium, followed by rapid magnetic separation of the adsorbent from contaminated water. The Fe₃O₄ nanoparticles, synthesized using a co-precipitation method, were coated with succinic acid (SA) to immobilize the Co or Ni ions through metal coordination to carboxyl groups in the SA. CoFC or NiFC was subsequently formed on the surfaces of the MNPs as Co or Ni ions coordinated with the hexacyanoferrate ions. The CoFC-MNPs and NiFC-MNPs possess good saturation magnetization values (43.2 emu·g⁻¹ for the CoFC-MNPs, and 47.7 emu·g⁻¹ for the NiFC-MNPs). The fabricated CoFC-MNPs and NiFC-MNPs were characterized by XRD, FT-IR, TEM, and DLS. The adsorption capability of the CoFC-MNPs and NiFC-MNPs in removing cesium ions from water was also investigated. Batch experiments revealed that the maximum adsorption capacity values were 15.63 mg·g⁻¹ (CoFC-MNPs) and 12.11 mg·g⁻¹ (NiFC-MNPs). Langmuir/Freundlich adsorption isotherm equations were used to fit the experimental data and evaluate the adsorption process. The CoFC-MNPs and NiFC-MNPs exhibited a removal efficiency exceeding 99.09% for radioactive cesium from ¹³⁷Cs solution (18-21 Bq·g⁻¹). The adsorbent selectively adsorbed ¹³⁷Cs, even in the presence of competing cations.

Keywords: Metal ferrocyanide, Magnetic nanoparticle, Succinic acid, Radioactive cesium

* Corresponding Author.

Hee-Man Yang, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: hmyang@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-4537

So-Jin Park, Chungnam National University, E-mail: sjpark@cnu.ac.kr, Tel: +82-42-821-5684

ORCID

Kyu Sun Hwang <http://orcid.org/0000-0003-0422-6907>

Kune-Woo Lee <http://orcid.org/0000-0002-2658-9293>

Hee-Man Yang <http://orcid.org/0000-0001-5554-9947>

Chan Woo Park <http://orcid.org/0000-0001-9805-512X>

So-Jin Park <http://orcid.org/0000-0001-6930-3745>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

오염수로부터 자성분리가 가능하며, 방사성 세슘을 효율적으로 제거하기 위한 코발트 페로시아나이드(cobalt ferrocyanide, CoFC) 혹은 니켈 페로시아나이드(nickel ferrocyanide, NiFC)가 도입된 자성입자 흡착제를 제조하였다. Fe_3O_4 나노입자는 공침법을 이용해 제조하였고, Co^{2+} 와 Ni^{2+} 이온을 입자 표면에 도입시키기 위해 금속이온과 금속 배위결합(metal-coordination)을 하는 카르복실기를 포함한 숙신산(succinic acid, SA)을 자성나노입자(magnetic nanoparticles, MNPs) 표면에 코팅하였다. CoFC와 NiFC는 자성나노입자 표면에 도입된 Co^{2+} 혹은 Ni^{2+} 이온이 hexacyanoferrate와 결합하여 형성된다. 제조된 CoFC-MNPs 그리고 NiFC-MNPs는 각각 $43.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $47.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 우수한 포화자화 값을 보여주었다. X-선 회절분석(XRD), 푸리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR), 나노입자 입도 분석기(DLS), 투과전자현미경(TEM) 등의 분석을 통해 흡착제의 물성을 파악하고, 세슘에 대한 흡착 성능을 알아보았다. 흡착실험을 평가하기 위해 Langmuir/Freundlich 등온흡착식을 이용해 실험 결과 값을 곡선맞춤 하였고, CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 최대흡착량(q_m)은 각각 $15.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $12.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 이다. CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs는 방사성 세슘에 대해서도 최저 99.09%의 제거율을 가지며, 경쟁이온의 존재에도 방사성 세슘만을 선택적으로 흡착한다.

중심단어: 전이금속 페로시아나이드, 자성나노입자, 숙신산, 방사성 세슘

1. 서론

방사성 세슘(^{137}Cs)은 핵분열 과정에서 발생하는 방사성 물질로, 핵분열 생성물의 6.3%를 차지하고, 원자력 발전소 사고, 핵폐기물 등에서 발생하는 방사능 오염의 주된 원인이 되는 물질이다[1]. 2011년, 일본에서는 지진의 여파로 쓰나미가 발생하였다. 이로 인하여 후쿠시마 다이치(Daiichi)원전이 블랙아웃 상태에 빠져 원자로 내부의 온도 제어를 통제하지 못해 고온, 고압의 원자로가 폭발하는 사고가 발생하여 940 TBq의 방사성 세슘이 환경에 유입되었고[2], 방사성 핵종으로 오염된 다량의 방사성 폐수가 발생하였다.

방사성 세슘은 물에 대해 높은 용해도를 갖고, 30.2년으로 반감기가 길며, 체내에서 칼륨이온과 유사한 거동을 보이기 때문에 인체 내에 흡수될 경우 배출이 잘 이루어 지지 않으며, 근육에 고농축 되어 폐암, 골수암 등 각종 암을 유발할 수 있다[3]. 이러한 이유로 방사성 세슘을 제거하기 위한 기술의 필요성이 대두되고 있다.

오염수 내 방사성 세슘을 제거하기 위한 기술 중 흡착은 가장 간단하고, 경제적인 기술로 알려져 있으며, 제올라이트(zeolites)[4], 암모늄몰리브도포스페이트(ammonium molybdophosphate, AMP), 실리코타이타네이트(silicotitanate, CST)[5], 전이금속 페로시아나이드(transition metal ferrocyanide)[6]

등을 이용한 다양한 흡착제 연구가 이루어지고 있다. 이 중 전이금속 페로시아나이드가 세슘에 대한 선택성이 높은 것으로 알려져 있다[7]. Dwivedi 등[8]은 마이크로미터 크기를 가지는 Ca-alginate 비드 안에 코발트 페로시아나이드(cobalt ferrocyanide, CoFC)가 봉입된 세슘 제거용 gel beads를 소개하였고, Avramenko 등[9]은 siloxane-acrylate emulsion 입자에 구리 페로시아나이드(copper ferrocyanide, CuFC)를 봉입하여 세슘 제거용 latex particles를 제조하였다. 비록 위와 같이 고분자 입자 안에 세슘 선택성이 우수한 전이금속 페로시아나이드를 도입한 세슘 흡착제 연구가 활발히 진행되고 있지만, 자연환경에 적용하였을 때 사용 후 흡착제의 회수가 어려워 궁극적으로 환경에 방출된 방사성 세슘의 완전한 제거가 불가능한 문제점이 있다.

한편, 지난 수십 년 동안 수중에서 외부 자기장을 이용해 쉽고, 빠르게 자성회수가 가능한 자성나노입자(Fe_3O_4)를 이용하여 중금속 혹은 유기오염원으로 오염된 물을 정화하는 연구가 광범위하게 연구되고 있다. 특히, 자성나노입자는 값이 저렴해 경제적이고, 표면적이 넓어 높은 흡착 효율을 가지며, 표면개질이 용이해 다양한 기능을 도입하기 쉽다는 장점이 있다[7,8]. 최근, 자성나노입자 표면에 전이금속 페로시아나이드의 한 종류인 프러시안 블루(prussian blue)를 코팅해 세슘 제거 후 흡착제를 자성분리하는 연구가

여러 연구그룹에서 소개되고 있다[10,11,12,13]. 본 그룹에서도 단일 입자일 때 약한 자성을 가지는 자성나노입자들을 결집하여 강한 자성을 가지는 나노입자 응집체를 만든 후 프러시안 블루를 도입하여 자성 값 및 세습 흡착 능력을 향상시킨 자성흡착제를 보고하였다[14]. 하지만 일반적으로 같은 몰수 일 때 프러시안 블루(철 페로시아나이드)보다 구리, 니켈, 코발트, 아연, 티타늄과 같은 전이금속 페로시아나이드가 세습에 대해 더 큰 흡착용량을 가지는 것으로 알려져 있다[6]. Rong 등[15]은 자성입자 표면에 포타슘 티타늄 페로시아나이드(potassium titanium ferrocyanide, KTiFC)를 도입하여 세습에 대해 $42.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 최대흡착량을 가지는 자성흡착제를 개발하였고, 본 그룹에서도 자성입자 표면을 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 혹은 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone)으로 코팅한 후 구리 페로시아나이드를 도입하여 방사성 세습에 대한 우수한 제거효율을 보이는 흡착제를 보고하였다[16,17,18]. 전이금속 페로시아나이드의 흡착용량에 대한 관련 문헌에 따르면, 전이금속 페로시아나이드 중 코발트와 니켈을 적용하였을 때 가장 우수한 흡착용량을 가진다고 소개되었으나, 현재까지 코발트 페로시아나이드 혹은 니켈 페로시아나이드가 도입된 자성흡착제 연구결과는 보고되지 않고 있다[19,20].

본 연구에서는 외부에 자기장이 있을 때에만 자성을 가지는 초상자성의 자성나노입자 표면에 전이금속 페로시아나이드 중 세습에 대한 우수한 흡착용량을 가지는 코발트 페로시아나이드(cobalt ferrocyanide, CoFC) 혹은 니켈 페로시아나이드(nickel ferrocyanide, NiFC)를 도입하여 세습 제거를 위한 자성나노흡착제를 제조하였다. 먼저, 자성나노입자 표면에 숙신산(succinic acid, SA)을 코팅해 카복실기를 도입하고, 친수성의 자성나노입자를 제조하였다. 그 뒤 카복실기와 Co^{2+} 혹은 Ni^{2+} 이온간의 금속 배위결합(metal-coordination)을 통해 자성나노입자 표면에 Co와 Ni를 결합 시킨 후 sodium hexacyanoferrate와 반응시켜 입자표면에 CoFC 혹은 NiFC를 도입하였다. TEM, XRD, VSM, TGA, FI-IR 등의 분석기기를 이용하여 제조된 흡착제의 물리화학적 특성을 분석하였고, 비방사성 세습을 이용하여 세습에 대한 최대흡착량을 평가하였으며, 방사성 세습을 이용하여 방사성 세습에 대한 제거 효율 및 경쟁이온(Na^+ , K^+) 존재 하에서의 세습에 대한 선택도를 평가하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 실험재료

흡착제를 합성하기 위해 ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 25% ammonia solution (NH_4OH), succinic acid ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), cobalt(II) chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nickel(II) chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH), sodium ferrocyanide decahydrate ($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 코발트 페로시아나이드가 도입된 자성나노입자(CoFC-MNPs)와 니켈 페로시아나이드가 도입된 자성나노입자(NiFC-MNPs)를 제조하였다.

2.2 흡착제 제조

2.2.1 숙신산이 코팅된 자성나노입자 합성

5.406 g의 ferric chloride hexahydrate, 1.988 g의 ferrous chloride tetrahydrate를 80 mL의 증류수에 분산시킨 후에 70°C 까지 온도를 증가시키며, 질소분위기에서 교반한다. 70°C 에서 30분 동안 반응을 유지시키고, 20 mL의 25% ammonia solution을 첨가한 후 30분 동안 반응시킨다. 4 mL의 succinic acid (SA) 수용액($0.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)를 첨가한 후 90°C 까지 온도를 증가시켜 60분 동안 교반한다. 반응이 완료되면, 합성된 자성나노입자를 세척하기 위해 자석을 이용하여 입자를 가라앉히고 상등액을 제거한다. 그 후 증류수를 이용하여 입자를 재분산 시키고, 자석을 이용하여 입자를 분리하여 용액 중에 존재할 수 있는 미반응물 등의 불순물을 제거하는 과정을 5회 반복한 후 60°C 의 오븐에서 건조시킨다[21].

2.2.2 전이금속 페로시아나이드 코팅

20 mg의 자성나노입자(SA-MNPs)를 20 mL의 증류수에 분산시킨다. 용액에 각각 cobalt(II) chloride hexahydrate와 nickel(II) chloride hexahydrate를 첨가하고, 0.1 M NaOH를 이용해 코발트 이온(Co^{2+})과 니켈 이온(Ni^{2+})이 카복실레이트 음이온(COO^-)과 가장 잘 결합하는 조건인 pH8[21]로 적정한 후 5시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면, 자성나노입자를 합성할 때와 같이 증류수와 자석을 이용해 세척한 후

60℃의 오븐에서 건조시킨다.

위의 입자를 20 mL의 0.25 M sodium ferrocyanide decahydrate 용액에 분산시킨 후 3시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면, 증류수와 자석을 이용해 세척한 후 60℃의 오븐에서 건조시킨다[16].

2.3 특성 분석

본 연구에서 합성한 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석(x-ray Diffractometer, XRD, Rigaku D/max-RB apparatus and a Cu K α source ($\lambda = 0.154$ nm))을 수행하였고, 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, Philips CM-200 instrument operating at 300 kV)을 통해 입자의 형태와 크기를 확인하였으며, 분자결합을 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Spectrum GX & Auto Image instrument, PerkinElmer)을 550~4000 cm $^{-1}$ 의 범위에서 수행하였다. 나노입자 입도 분석기(dynamic light scattering instrument, DLS, ELS-Z2, particle size analyzer & Zeta potential, Otsuka Electronics)를 통해 입자의 크기와 분포, 표면전하를 측정하였고, 입자의 자성의 세기를 확인하기 위해 진동형 시료자력계(vibrating sample magnetometer, VSM, Lakeshore, model 955287(A))를 통해 포화자화도를 측정하였고, 열분석기(thermal gravimetric analysis, TGA, Setsys 16/18 Setaram)를 이용해 입자 내 무기성분과 유기성분의 양을 측정하였다.

2.4 흡착실험

2.4.1 비방사성 세슘 흡착

제조한 흡착제의 세슘에 대한 흡착능을 알아보기 위해 흡착실험을 수행하였다. 모의 폐액은 Cs standard solution (1000 ppm)을 이용해 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm의 농도로 제조하였고, 흡착제 5 mg을 각 농도의 모의 폐액 50 mL에 첨가하여 처리하였다(0.1 mg · mL $^{-1}$). 흡착실험은 상온에서 180 rpm으로 4시간 동안 교반하였다. 교반 후, 자석을 이용해 흡착제와 용액을 분리하여 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS)를 이용해 흡착 실험 후 모의 폐액에 남은 세슘의 농도를 측정하였다. 제조한 흡착제에 대한 세슘 이온의

흡착량(q_e)은 다음과 같이 계산된다[15].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

여기서 q_e 는 평형 흡착량(mg · g $^{-1}$), C_o 는 초기 농도(mg · L $^{-1}$), C_e 는 평형 농도(mg · L $^{-1}$), V 는 용액의 부피(L), m 은 흡착제의 양(g)이다.

2.4.2 방사성 세슘 흡착

방사성 세슘에 대한 흡착능을 알아보기 위해 흡착실험을 수행하였다. 흡착제와 세슘 용액의 농도를 0.1 mg · mL $^{-1}$ 또는 0.2 mg · mL $^{-1}$ 로 설정하였고, 약 18~21 Bq · g $^{-1}$ 의 방사능 농도를 가지는 방사성 세슘 (^{137}Cs)용액을 이용하였으며, 용액 속에 방사성 세슘 이온만 존재하는 경우와 Na $^+$, K $^+$ 와 같은 경쟁이온이 함께 존재하는 경우를 각각 실험하였다. 180 rpm으로 4시간 동안 교반한 뒤 자석을 이용해 흡착제와 용액을 분리하였다. 흡착 실험 후 용액에 남은 세슘의 농도를 HPGe detector (Canberra, USA)를 이용해 분석하였고, 제거율과 제염계수를 통해 방사성 세슘의 흡착 특성을 평가하였으며, 제거율(R)과 제염계수(DF)는 다음과 같이 계산된다.

$$R = \frac{A_o - A_f}{A_f} * 100 \quad (2)$$

$$DF = \frac{A_o}{A_f} \quad (3)$$

A_o 와 A_f 는 각각 흡착제로 처리하기 전과 후의 용액 속 방사능 농도이다[15].

3. 결과 및 고찰

3.1 숙신산이 코팅된 자성나노입자의 합성 및 물성

Cobalt ferrocyanide와 nickel ferrocyanide가 도입된 자성입자 흡착제를 제조하기 위해 먼저, FeCl $_3$ · 6H $_2$ O, FeCl $_2$ · 6H $_2$ O, NH $_4$ OH, HOOCCH $_2$ CH $_2$ COOH를 이용하여 co-precipitation 반응을 통해 succinic acid가 코팅된 자성입자(SA-MNPs)를 합성한다[21]. Fig. 1에 흡착제의 합성 과정을 도식화하였다. 먼저, 합성한 SA-MNPs의 입자

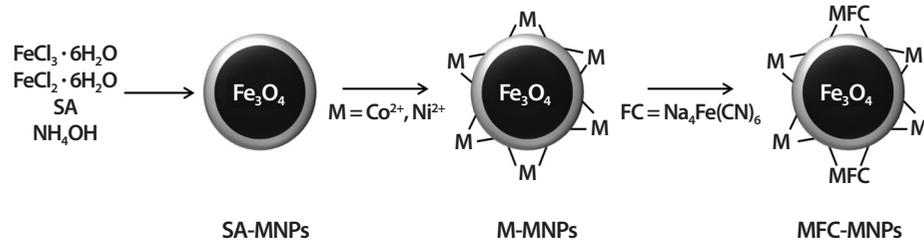


Fig. 1. Synthesis of adsorbents for the removal of cesium ion.

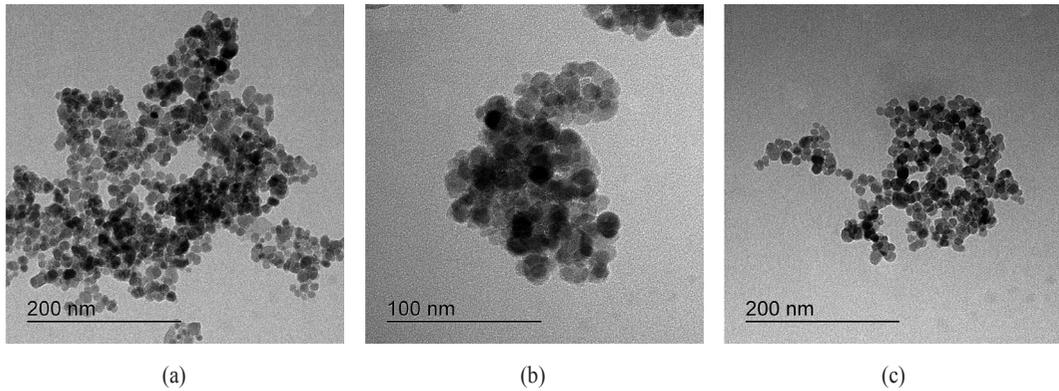


Fig. 2. TEM images of the (a) SA-MNPs, (b) CoFC-MNPs, and (c) NiFC-MNPs.

Table 1. Size distribution and zeta-potential values for the adsorbents in water

	Average diameter (nm)	Zeta-potentials (mV)
SA-MNPs	162.9 ± 5.001	-17.5 ± 0.377
CoFC-MNPs	274.6 ± 13.840	-10.3 ± 0.502
NiFC-MNPs	255.6 ± 6.005	-11.3 ± 0.447

형태(morphology)를 TEM 분석을 통해 관찰하였다. Fig. 2 (a)에 나타난 TEM 이미지를 통해 SA-MNPs가 구 형태임을 확인하였으며, 평균 10.04 ± 2.67 nm의 지름 크기를 갖는 것으로 분석되었다. 또한, 제조된 SA-MNPs가 물에 분산되었을 때의 평균 입도크기를 나타내는 유체역학적 입도(hydrodynamic diameter)의 크기를 DLS 분석을 통해 측정하였다. 측정 결과, Table 1과 같이 수용액에서의 유체역학적 입도 크기는 162.9 ± 5.001 nm이며, TEM 결과에서 분석한 단일 입자 크기인 10.04 ± 2.67 nm 보다 큰 값을 갖는 것을

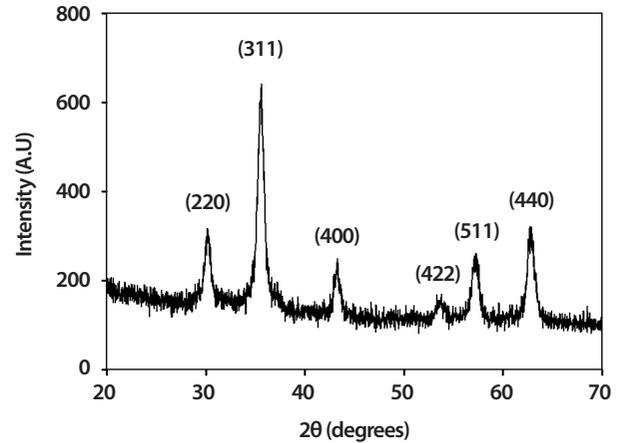


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the SA-MNPs using a RigakuD/max-RB apparatus and a Cu K α source ($\lambda = 0.154$ nm).

알 수 있다. 위 결과를 토대로 제조된 SA-MNPs는 물에 분산되었을 때, 단일 자성나노입자들이 서로 뭉쳐져 162.9 ± 5.001 nm의 크기를 갖는 것으로 보인다. Fig. 3는 합성된 SA-MNPs의

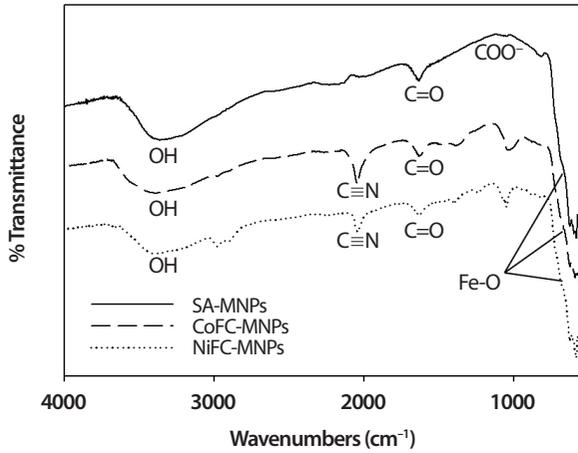


Fig. 4. FTIR spectra of the SA-MNPs, CoFC-MNPs, and NiFC-MNPs.

X-선 회절분석의 결과로 $\theta = 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.3^\circ, 53.7^\circ, 57.3^\circ, 62.8^\circ$ 에서 특징적인 피크들이 나타나는데, 이 것은 Fe_3O_4 의 cubic spinel crystal 구조 (220), (311), (400), (422), (511), (440)에 해당하므로[15], SA-MNPs가 Fe_3O_4 로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있다. FT-IR 분석결과 (Fig. 4), 589 cm^{-1} 에서 Fe-O 특성 피크가 강하게 나타나는데, 이는 Fe_3O_4 의 Fe-O 결합을 나타내므로 XRD의 결과와 마찬가지로 SA-MNPs에 Fe_3O_4 가 존재하는 것을 확인할 수 있다[13]. 또한, FT-IR spectrum에서 $3194.2 \sim 3253.91\text{ cm}^{-1}$ 영역 및 1690 cm^{-1} 위치에서도 강한 피크가 나타나는데 이는 각각 OH stretching, C=O vibration을 나타낸다. 일반적으로 SA의 C=O vibration은 1690 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 알려져 있다[21]. 하지만, SA-MNPs의 경우에는 C=O vibration이 1640 cm^{-1} 에서 나타났는데, 이 것은 SA의 카르복실기가 Fe_3O_4 입자의 Fe 원자와 complex 결합을 하여 SA가 자성나노입자 표면에 코팅되고, C=O 결합 내 부분적인 단일 결합이 약해져 stretching frequency가 더 낮은 값을 갖게 되어 C=O vibration 위치가 shift되었기 때문이다[21]. 또한, 수용액에서 SA-MNPs가 가지는 제타 전위(zeta-potential) 측정 결과 $-17.5 \pm 0.377\text{ mV}$ 로 음의 값을 나타내는데, 이는 FT-IR의 결과에서 설명하였듯이 SA-MNPs의 표면은 카르복실기를 가지는 SA로 코팅되어 있고, 수용액에서 카르복실기가 카복실레이트(COO^-)로 존재하여 음의 전하를 띠기 때문이다. 위 FT-IR 및 제타 전위 측정 결과를 통해 Fe_3O_4 자성나노입자의 표면에 SA가 성공적으로 코팅되었다는 것을 확인할 수

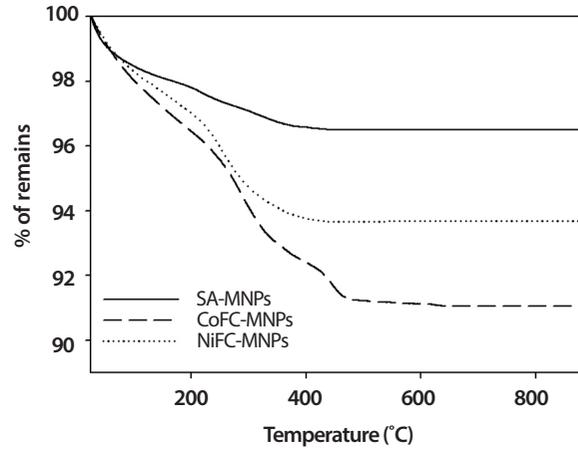


Fig. 5. TGA curves of the SA-MNPs, CoFC-MNPs, and NiFC-MNPs.

있다. SA-MNPs에 포함되어 있는 SA와 Fe_3O_4 의 양을 TGA를 통해 분석하였다. SA-MNPs를 900°C 까지 연소시키면 유기성분은 모두 분해가 되어 무기성분만 남아 있게 되는데, 여기서 SA-MNPs의 무기성분은 Fe_3O_4 이고, 유기성분은 SA이다. Fig. 5의 TGA 결과에서와 같이 900°C 까지 연소 후, 96.33wt%가 남게 되는데 이는 SA-MNPs 내 Fe_3O_4 함량이 96.33wt%이고 SA 함량이 3.67wt%임을 의미한다.

3.2 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 제조 및 특성 분석

SA-MNPs는 금속이온과 강한 coordinative affinity를 가지는 카르복실기를 가져 $Cr^{3+}, As^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$ 등과 같은 다양한 중금속 이온을 흡착할 수 있다고 알려져 있다[21]. SA-MNPs의 표면 전하가 0이 되는 pH (pH of zero point charge, pH_{pzc})값은 4.5로 수용액의 pH가 pH_{pzc} 값보다 낮을 때는 용액 내 H^+ 가 킬레이션 위치(chelation site)에 결합해 $COOH$ 형태로 존재하므로 금속이온과의 킬레이션(chelation)이 이루어지지 않지만, pH가 pH_{pzc} 값보다 높을 때는 SA-MNPs 표면 내 COO^- 는 금속이온과 강한 킬레이트 콤플렉스(chelate complexes)를 형성한다[21]. 본 연구에서는 SA-MNPs와 Co^{2+} 혹은 Ni^{2+} 간에 강한 킬레이트 콤플렉스를 형성하는 pH 조건인 pH 8에서 Co와 Ni 이온이 각각 도입된 자성나노입자를 제조하였다. 그 뒤 SA-MNPs의 표면에 도입된 Co 혹은 Ni 이온을 과량의 sodium ferrocyanide와

반응시켜 자성입자 표면에 CoFC가 도입된 자성나노입자 (CoFC-MNPs)와 NiFC가 도입된 자성나노입자(NiFC-MNPs)를 제조하였다.

제조된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNP의 입자 형태를 관찰하기 위해 TEM 분석을 이용하였다. Fig. 2 (b)와 (c)의 TEM 사진을 보면, CoFC-MNPs (b)와 NiFC-MNPs (c)는 모두 구 형태를 가지며, SA-MNPs의 TEM 사진과 비교하여 차이점을 발견할 수 없다. 위 결과를 토대로 SA-MNPs 입자에 CoFC 혹은 NiFC를 도입하는 제조과정이 자성나노입자의 형태를 변화시키지 않는 매우 안정한 제조과정임을 확인할 수 있다.

CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs 표면에 도입된 CoFC와 NiFC는 FT-IR 분석을 통해 확인할 수 있다. Fig. 4를 보면, CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 FT-IR 스펙트럼 결과에서 2058 cm⁻¹ 위치에 SA-MNPs의 spectrum에서 존재하지 않던 새로운 피크가 나타난다. 이는 cyanide group (-C≡N-)의 stretching vibration을 나타내는 특성 피크로[9], 위 결과는 SA-MNPs의 표면에 CoFC와 NiFC가 성공적으로 도입되었다는 것을 의미한다.

수용액에 분산된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 유체역학적 입도의 크기를 DLS 분석을 통해 측정하였다(Table 1). CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 유체역학적 입도 크기는 각각 274.6±13.84 nm와 255.6±6.005 nm이며, SA-MNP의 유체역학적 입도 크기인 162.9±5.001 nm보다 큰 값으로, CoFC와 NiFC 도입 후 자성입자는 물상에서 더 큰 결집체를 형성하는 것으로 보인다.

수용액에 분산된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 분산 안정성(colloidal stability) 평가하기 위해 DLS 장비를 이용하여 수용액에서 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 제타 전위 값을 측정하였다(Table 1). 측정 결과, CoFC-MNPs와 NiFC-MNP의 제타 전위는 각각 (-)10.3±0.502 mV와 (-)11.3±0.447 mV이다. (-)17.5±0.377 mV의 제타 전위 값을 갖는 SA-MNPs와 비교할 때 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 제타전위 값이 작아지는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 제타 전위로 측정되는 표면전하는 콜로이드 분산 안정성을 나타내는 중요한 지표로 입자 사이의 정전기적 반발력을 나타낸다. 즉, 높은 표면전하(음 또는 양)를 갖는 입자는 안정하게 분산되어 응집되지 않고, 낮은 표면전하를 갖는 입자는 인력이 반발력보다 강해 입자가 깨지거나 점점 응집되어 침전현상이 일어난다[22,23]. 제타 전위 측정 결과에서 보는 바와

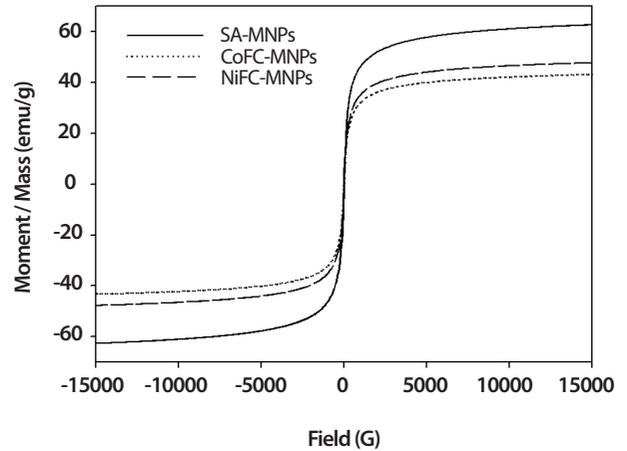


Fig. 6. Magnetization curves of the SA-MNPs, CoFC-MNPs, and NiFC-MNPs at room temperature.

같이 SA-MNPs 표면에 CoFC 혹은 NiFC가 도입된 후 제타 전위 값이 낮아지는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 자성나노입자의 분산 안정성이 약화되었다는 것을 의미한다. 같은 이유로 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 유체역학적 입도 크기가 SA-MNPs의 유체역학적 입도 크기보다 다소 커지는 것으로 사료된다. 비록 SA-MNPs의 제타 전위 값과 비교하여 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 제타 전위 값이 다소 낮아지지만, 두 입자 모두 제타 전위 값이 우수한 콜로이드 분산 안정성을 나타내는 영역인 ±10 mV 이상에 속해 있어 입자가 침전되지 않고, 수용액상에 안전하게 분산되는 나노입자라고 할 수 있다[24]. 제조된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs 내 유기성분과 무기성분의 함량을 TGA장비를 이용하여 분석하였다. CoFC-MNPs에는 90.89wt%의 무기성분과 9.11wt%의 유기성분이 존재하고, NiFC-MNPs에는 93.62wt%의 무기성분과 6.38wt%의 유기성분이 존재하는 것을 확인하였으나 (Fig. 5), CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs 내 무기성분으로는 Fe₃O₄와 전이 금속 페로시아나이드 내 Co 또는 Ni, Fe, Na가 해당되고, 유기성분은 SA와 전이금속 페로시아나이드 내 CN기가 해당된다. 따라서, CoFC 혹은 NiFC의 함량을 정확하게 분석하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

다음으로 VSM 장비를 이용하여 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 자기적 특성을 분석하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, SA-MNPs, CoFC-MNPs, NiFC-MNPs 세 입자의 자기곡선이 모두 잔류자화가 없는 초상자성을 갖는 것을 확인하였다.

세 입자의 포화자성 값은(saturation magnetization value, Ms) 각각 $62.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $43.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, $47.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 이다. 자성입자 표면에 전이금속 페로시아나이드를 도입한 후의 포화자성 값은 감소하는데 이는 자성이 없는 전이금속 페로시아나이드로 인해 g당 입자의 자성세기가 감소하기 때문이다. Fig. 7(a)는 CoFC-MNPs가 수용액에 분산된 모습의 사진이고 Fig. 7(b)는 외부 자석을 수용액이 담긴 유리병 측면에 두었을 때의 모습을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이, 외부 자기장이 존재할 때에는 초상자성의 CoFC-MNPs는 자성을 띠게 되고, 결과적으로 자석이 있는 쪽으로 이동하게 된다. 위 결과는 수용액에 분산된 CoFC-MNPs가 완벽하게 자성분리가 가능하다는 것을 보여주는 명백한 증거라고 할 수 있다.

3.3 제조된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 방사성 세슘 제거 성능 평가

제조된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 세슘에 대한 흡착 거동을 알아보기 위해 비방사성 세슘의 초기농도를 변화시키면서 등온흡착 실험을 수행하였다. 얻어진 흡착 실험 결과에 대해 단일 성분 흡착 모델적인 Langmuir adsorption isotherm과 Freundlich adsorption isotherm을 선택하여 등온흡착거동을 해석하였다. Langmuir adsorption isotherm은 흡착이 단일층으로 일어날 때 주로 쓰이며, 액상흡착에 대한 일반적인 형태는 다음과 같다.

$$q_c = \frac{q_m K C_e}{1 + C_e} \quad (4)$$

여기서 q_c 는 흡착 평형에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질의 양($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 은 최대흡착량($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 는 흡착 평형에서 수용액상 용질의 평형농도 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K는 흡착 에너지와 관계된 Langmuir상수를 의미한다[15]. Freundlich adsorption isotherm은 불균일한 표면의 다층 흡착을 설명하기 위해 주로 쓰이며, 다음의 식과 같이 표현된다.

$$q_c = K_f C^n \quad (5)$$

여기서 q_c 는 흡착 평형에서 흡착제 단위 g당 흡착된 용질의 양($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)는 수용액상의 평형농도,

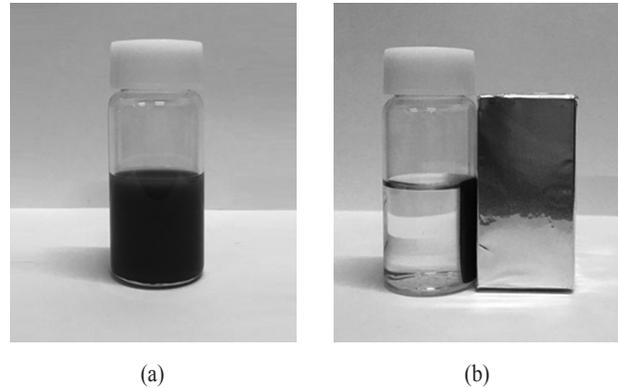


Fig. 7. (a) A well-mixed CoFC-MNPs in the absence of an external magnet; (b) the separated solution after placing a magnet adjacent to the original well-mixed CoFC-MNPs solution .

Table 2. Sorption constants for Langmuir and Freundlich isotherm models

	Langmuir		
	$q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b	R^2
CoFC-MNPs	15.63	0.441379	0.9898
NiFC-MNPs	12.11	0.513043	0.9676
	Freundlich		
	$K_f (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
CoFC-MNPs	5.48	4.315926	0.9595
NiFC-MNPs	6.18	3.947888	0.8368

$K_f (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 와 n은 Freundlich 상수이다. K_f 는 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타내고, 지수 n은 흡착 과정에서 에너지의 크기와 불균일성을 나타낸다[15]. CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 세슘에 대한 등온흡착 실험결과를 Langmuir adsorption isotherm과 Freundlich adsorption isotherm으로 곡선맞춤(curve-fitting)한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었으며, 각 모델의 변수들을 Table 2에 나타내었다. Langmuir adsorption isotherm을 적용하였을 때, CoFC-MNPs 및 NiFC-MNPs의 R^2 값은 0.9898과 0.9676이고, Freundlich adsorption isotherm을 적용하였을 때의 R^2 값은 각각 0.9595와 0.8368로, CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 흡착 거동은 Langmuir adsorption

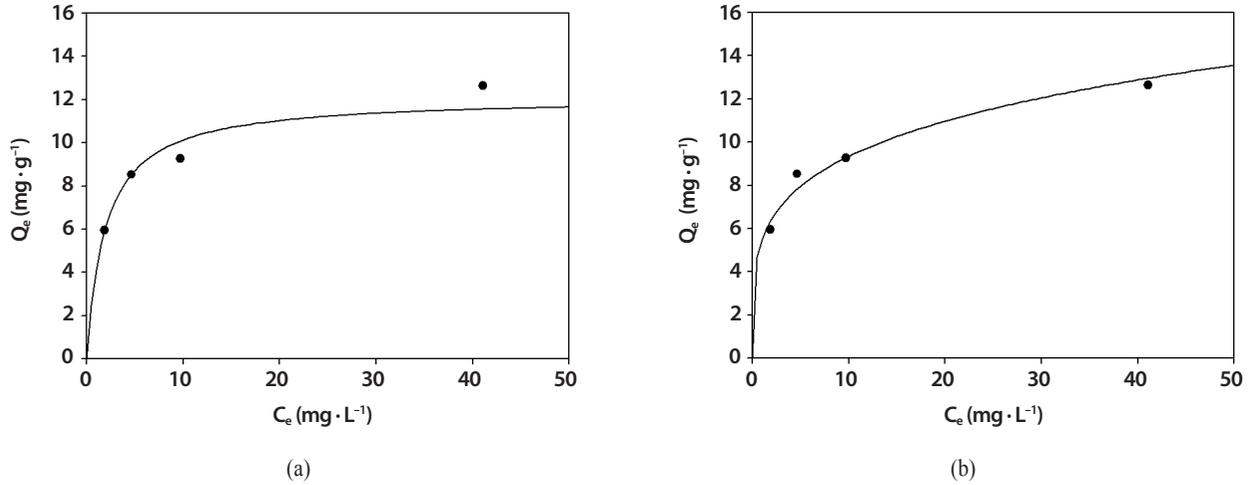


Fig. 8. Adsorption isotherm data obtained from the CoFC-MNPs. The curve fits were obtained from the (a) Langmuir and (b) Freundlich isotherm models.

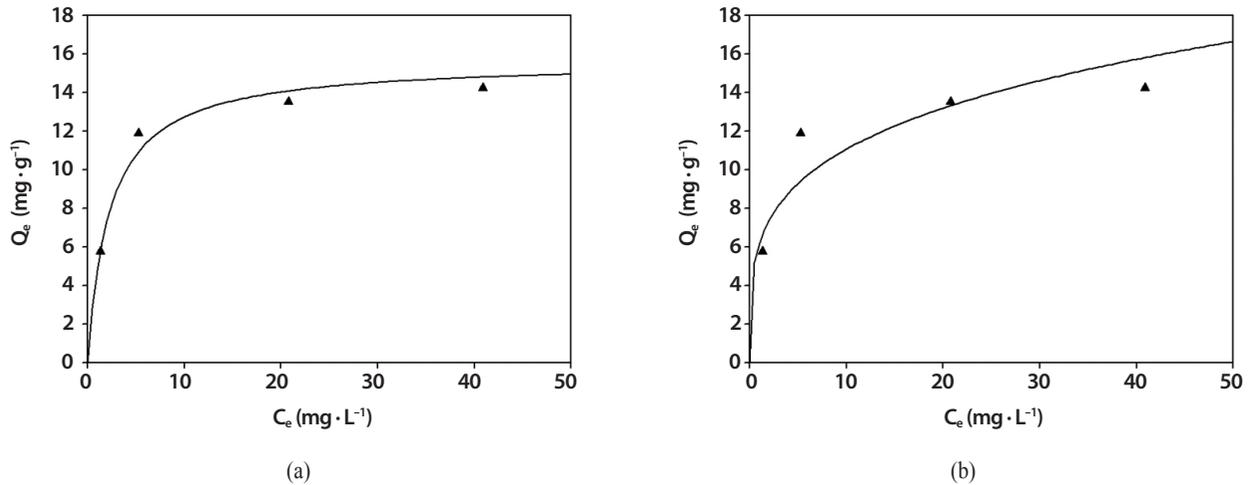


Fig. 9. Adsorption isotherm data obtained from the NiFC-MNPs. The curve fits were obtained from the (a) Langmuir and (b) Freundlich isotherm models.

isotherm을 따른다고 할 수 있다. 이 것으로 보아, 흡착제의 표면에 세슘 이온이 단일층의 형태로 흡착된다는 것을 예상할 수 있고, 그에 따른 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 최대흡착량은 각각 15.63 mg·g⁻¹, 12.11 mg·g⁻¹이다. 앞서 소개한 흡착제 중 구리 페로시아나이드가 봉입된 latex particles[9]의 최대흡착량은 5.55 mg·g⁻¹으로, 본 연구에서 제조한 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 흡착용량이 더 우수하다는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 코발트 페로시아나이드가 봉입된 gel beads[8] 역시 최대흡착량이 15 mg·g⁻¹으로

CoFC-MNPs의 최대흡착량과 비슷하게 나타나지만, 자성 분리가 가능한 CoFC-MNPs와 달리 사용 후 gel beads의 회수가 어려운 단점이 있다. 또한, 자성분리가 가능한 KTiFC가 도입된 자성흡착제[15]의 최대흡착량(42.23 mg·g⁻¹)이 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 최대흡착량보다 높지만, 반대로 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 포화자성 값이 KTiFC가 도입된 자성흡착제의 포화자성 값(18.68 emu·g⁻¹)보다 크기 때문에 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 회수능력이 더 뛰어나다고 할 수 있다.

Table 3. Removal of radioactive cesium from water by the CoFC-MNPs and NiFC-MNPs (A_0 : initial activity; A_f : final activity after treatment)

Adsorbent	Adsorbent concentration	Salt (500 ppm)	A_0	A_f	R	DF
CoFC-MNPs	0.1 mg·mL ⁻¹	-	18.68	0.16	99.15	116.75
	0.2 mg·mL ⁻¹	-	18.84	< 0.04	> 99.79	> 471
	0.1 mg·mL ⁻¹	Na ⁺	20.57	0.21	98.98	97.95
	0.1 mg·mL ⁻¹	K ⁺	20.42	0.45	97.80	45.38
NiFC-MNPs	0.1 mg·mL ⁻¹	-	18.75	0.17	99.09	110.29
	0.2 mg·mL ⁻¹	-	20.35	< 0.04	> 99.80	> 508.75
	0.1 mg·mL ⁻¹	Na ⁺	20.32	0.25	98.77	81.28
	0.1 mg·mL ⁻¹	K ⁺	20.51	0.59	97.12	34.76

실제 방사성 세슘에 대한 제거효율을 평가하기 위해 방사성 세슘(¹³⁷Cs)이 포함된 수용액에 제조한 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs를 첨가하여 일정 시간 반응시킨 뒤 자성흡착제를 자성분리하여 수용액 내 남아있는 방사성 세슘의 방사능 농도를 측정하였다. Table 3에 실험 후 제거된 방사성 세슘의 제거율 및 제염계수를 계산하여 나타내었다. 모든 수용액에서 자성흡착제 처리 후 방사능 농도가 낮아지는 것으로 보아 자성흡착제에 의해 방사성 세슘이 제거되었다는 것을 알 수 있다. 방사성 세슘 용액 내 첨가된 CoFC-MNPs 혹은 NiFC-MNPs의 농도가 0.1 mg · mL⁻¹일 때 방사성 세슘 제거율은 각각 99.15%와 99.09%로 나타나 방사성 세슘 제거율이 매우 훌륭하다는 것을 확인하였다. 제염계수 역시 각각 116.75와 110.29로 매우 높은 값을 가지므로, 본 연구에서 제조한 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs가 방사성 폐액 내 세슘 제거를 위한 흡착제로의 응용 가능성이 매우 높다는 것을 확인하였다. 특히 주목해야 할 점은 용액 내 자성흡착제의 양을 2배 증가시킨 0.2 mg · mL⁻¹의 농도에서 용액 내 잔존 방사성 세슘 농도가 최소검출 방사능 농도 값(MDA, minimum detectable activity)인 0.04 Bq · g⁻¹보다 낮은 값을 가지는 것으로 분석되었다. 이는 CoFC-MNPs 혹은 NiFC-MNPs로 처리한 경우, 최종 세슘 제거율이 각각 99.79%이상, 99.80% 이상임을 의미한다.

원자력발전 사고 후 환경으로 방출되는 방사성 세슘은 자연환경에 존재하는 양이온의 농도보다 훨씬 낮은 농도로

존재한다. 따라서 제조된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs의 실제 환경에의 적용 가능성을 알아보기 위해 추가적으로 방사성 세슘 오염수에 경쟁이온이 함께 존재할 때의 방사성 세슘 제거효율 변화에 대해 살펴보았다(Table 3). 이를 위해 500 ppm의 Na⁺와 K⁺를 방사성 세슘 용액에 첨가한 후 자성흡착제로 처리하여 세슘 제거율 및 제염계수 변화를 비교 분석하였다. Na⁺가 포함된 방사성 세슘 용액을 CoFC-MNPs 혹은 NiFC-MNPs로 처리할 때, 각각 98.98%와 98.77%의 제거율을 보여주었으며, K⁺가 포함된 방사성 세슘 용액에 대해서는 각각 97.80%와 97.12%의 제거율을 보여주었다. 비록, 양이온이 없을 때와 비교하여 방사성 세슘 제거율이 저하되었으나, 500 ppm의 많은 양이온 농도에도 불구하고, CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs는 방사성 세슘에 대해 매우 우수한 선택도(selectivity)를 보여주고 있다. 또한, 위 결과를 바탕으로 Na⁺보다 K⁺가 경쟁이온으로 존재할 때 자성흡착제 표면의 세슘 흡착이 더 크게 저하되었음을 확인할 수 있다. 이렇게 경쟁이온에 의해 전이금속 페로시아나이드와 세슘간의 반응성이 저하되는 원인은 Na⁺, K⁺와 Cs⁺의 수화반경의 크기와 관련이 있다. 문헌상으로 Na⁺, K⁺와 Cs⁺의 수화반경은 각각 3.6 Å, 3.3 Å, 3.25 Å으로 알려져 있다. 즉, Na⁺의 수화반경보다는 K⁺의 수화반경이 Cs⁺의 수화반경과 매우 비슷하기 때문에 전이금속 페로시아나이드와 Cs⁺과의 반응과정 중에 K⁺가 보다 쉽게 경쟁하게 된다[25]. 하지만, Table 3에서 보는 바와 같이 방사성 세슘 용액에 500 ppm의 매우 많은 양의

K^+ 가 존재하더라도 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs는 각각 45.38, 34.76의 우수한 제염계수를 가져 후쿠시마 원전사고와 같이 다양한 양이온이 존재하는 일반 수환경에 누출된 방사성 세슘을 제거하는 데 매우 적합한 흡착제로 판단된다.

4. 결론

오염수 내 방사성 세슘을 선택적으로 제거한 후 정화된 물에서 흡착제의 회수를 용이하게 하기 위해 CoFC 혹은 NiFC가 도입된 자성흡착제를 성공적으로 제조하였다. 제조된 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs는 모두 초상자성을 가지며, 각각 $43.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 과 $47.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 매우 높은 포화자성 값을 가져 물상에서 신속한 자성분리가 가능하다. 방사성 세슘에 대한 흡착 특성 분석을 통해 CoFC-MNPs와 NiFC-MNPs는 각각 99.7%이상, 99.80%이상의 매우 우수한 제거율을 가지며, Na^+ 또는 K^+ 와 같이 과량의 경쟁이온 (500 ppm)이 공존하여도 방사성 세슘만을 선택적으로 제거하며, 최소 34.76 이상의 매우 우수한 제염계수를 가져 방사성 세슘으로 오염된 오염수 처리용 흡착소재로 적용 가능성이 매우 높다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었음 (No. 2017M2A8A5015148 & 2016M2B2B1945086).

REFERENCES

- [1] D.J. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S.V. Smith, and S. Komarneni, "Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes", *Angew. Chem. Int. Edit.*, 50, 10594-10598 (2011).
- [2] 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 the Fukushima nuclear accident", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108, 19530-19534 (2011).
- [3] R.R. Sheha, "Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate(II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, 388, 21-30 (2012).
- [4] E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, and A. Paaanen, "Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals", *J. Hazard. Mater.*, 172(1), 416-422 (2009).
- [5] T.A. Todd and V.N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdo-phosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", *Radio Chem.*, 47(4), 398-402 (2005).
- [6] P.A. Hass, "A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions", *Sep. Sci. Technol.*, 28, 2479-2506 (1993).
- [7] H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjula, "Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 34, 607-609 (1997).
- [8] C. Dwivedi, S.K. Pathak, M. Kumar, S.C. Tripathi, and P.N. Bajai, "Potassium cobalt hexacyanoferrate-gel beads for cesium removal : kinetics and sorption studies", *RSC Adv.*, 3, 22102-22110 (2013).
- [9] V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov, I. Sheveleva, O. Volitenko, and V. Sergienko, "Colloid stable sorbents for cesium removal : Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides", *J. Hazard. Mater.*, 186, 1343-1350 (2011).
- [10] C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat, and P. Sreearunothai, "Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment", *J. Nanopart. Res.*, 15, 1689-1699 (2013).
- [11] H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, and H. Yu, "In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/

- graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water”, *J. Mater. Chem. A.*, 2, 326-332 (2014).
- [12] T. Sasaki and S. Tanaka, “Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetite”, *Chem. Lett.*, 41, 32-34 (2012).
- [13] Y. Namiki, T. Namiki, Y. Ishii, S. Koido, Y. Nagase, A. Tsubota, N. Tada, and Y. Kitamoto, “Inorganic-organic magnetic nanocomposites for use in preventive medicine : a rapid and reliable elimination system for cesium”, *Pharm. Res.*, 29, 1404-1418 (2012).
- [14] H.M. Yang, S.C. Jang, S.B. Hong, K.W. Lee, C.H. Rho, Y.S. Huh, and B.K. Seo, “Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water”, *J. Alloys. Comp.*, 657, 387-393 (2016).
- [15] R. Yi, G. Ye, F. Wu, M. Wen, X. Feng, and J. Chen, “Highly efficient removal of ^{137}Cs in seawater by potassium titanium ferrocyanide functionalized magnetic microspheres with multilayer core-shell structure”, *RSC Adv.*, 4, 37600-37608 (2014).
- [16] H.M. Yang, S.B. Hong, Y.S. Choi, K.W. Lee, B.K. Seo, and J.K. Moon, “Copper ferrocyanide-functionalized magnetic adsorbents using polyethyleneimine coated Fe_3O_4 nanoparticles for the removal of radioactive cesium”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, 3067-3070 (2016).
- [17] H.M. Yang, S.C. Jang, S.B. Hong, K. W. Lee, J.K. Moon, Y.S. Huh, and B.K. Seo “Copper ferrocyanide-functionalized magnetic adsorbents using polyvinylpyrrolidone-coated Fe_3O_4 nanoclusters for the removal of radioactive cesium”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, 10864-10868 (2016).
- [18] K.S. Hwang, C.W. Park, S.B. Hong, K.W. Lee, B.K. Seo, S.J. Park, and H.M. Yang, “Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles”, *Colloids Surf. A.*, 516, 375-382 (2017).
- [19] D.S. Yang, “Copper ferrocyanide functionalized core-shell magnetic silica composites for the selective removal of cesium ions from radioactive liquid waste”, Graduate School of Kyungpook National University, Master of Engineering Thesis (2014).
- [20] M.T. Ganzerli Valentini, S. Meloni, and V. Maxia, “Adsorption of monovalent ions on zinc ferrocyanide”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1427 – 1436 (1972).
- [21] S. Singh, K.C. Barick, and D. Bahadur, “Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens”, *J. Hazard. Mater.*, 192, 1539-1547 (2011).
- [22] R. Greenwood, “Review of measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics”, *Adv Colloid Interface Sci.*, 106, 55-81 (2003).
- [23] D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, and C.C. Sorrell, “The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 ”, *J. Eu Ceram Soc.*, 32, 235-244 (2012).
- [24] F.H. Bijarbooneh, Y. Zhao, J.H. Kim, Z. Sun, V. Malgras, S.H. Aboutalebi, Y.U. Heo, M. Ikegami, and S.X. Dou, “Aqueous colloidal stability evaluated by zeta potential measurmnr and Resultant TiO_2 for superior photovoltaic performance”, *J. Am. Ceram. Sco.*, 96(8), 2636-2643 (2013).
- [25] M. Ishizaki, S. Akiba, A. Ohtani, Y. Hoshi, K. Ono, M. Matsuba, T. Togashi, K. Kananizuka, M. Sakamoto, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawad, and M. Kurihara, “Proton-exchange mechanism of specific Cs^+ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules”, *Dalton Trans.*, 42, 16049-16055 (2013).