Journal of Radiation Industry 9(3) : 127~130(2015)

프러시안 블루(PB)의 방사성 세슘 흡착 메커니즘 연구

장성찬[1,2] · 김준영[1] · 허윤석[1,*] · 노창현[2,3,*]

[1]인하대학교 생명공학과, [2]한국원자력연구원 첨단방사선과학연구소 생명공학연구부
[3]과학기술연합대학원대학교 방사선동위원소 응용 및 생명공학

Adsorption Mechanism of Radioactive Cesium by Prussian Blue

Sung-Chan Jang[1,2], Jun-Yeong Kim[1], Yun Suk Huh[1,*] and Changhyun Roh[2,3,*]

[1]*Department of Biological Engineering, Biohybrid Systems Research Center (BSRC), Inha University, Incheon 22212, Korea*
[2]*Biotechnology Research Division, Advanced Radiation Technology Institute (ARTI), Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Jeongeup 56212, Korea*
[3]*Radiation Biotechnology and Applied Radioisotope Science, University of Science Technology (UST), Daejeon 34113, Korea*

Abstract - Since the accident at the Fukushima Daiichi power plant, Prussian blue (PB) has attracted increasing attention as a material for use in decontaminating the environment. We have focused the fundamental mechanism of specific Cs^+ adsorption into PB in order to develop high-performance PB-based Cs^+ adsorbents. The ability of PB to adsorb Cs varies considerably according to its origin such as what synthesis method was used, and under what conditions the PB was prepared. It has been commonly accepted that the exclusive abilities of PB to adsorb hydrated Cs^+ ions are caused by regular lattice spaces surrounded by cyanido-bridged metals. Cs^+ ions are trapped by simple physical adsorption in the regular lattice spaces of PB. Cs^+ ions are exclusively trapped by chemical adsorption via the hydrophilic lattice defect sites with proton-exchange from the coordination water. Prussian blue are believed to hold great promise for the clean-up of ^{137}Cs contaminated water around nuclear facilities and/or after nuclear accidents.

Key words : Prussian blue, Adsorption, Lattice space, Proton-exchange

서 론

방사성 세슘(^{137}Cs)은 우라늄의 핵분열 과정에서 얻어지는 방사성 물질이며, 베타선 붕괴와 강한 감마선 붕괴를 일으키는 원소로써, 자연 상태에서는 존재하지 않았으나, 핵실험과 원자력발전에 의해 인공적으로 발생된 원소이다(Yang *et al*. 2011). 강력한 감마선으로 암세포를 죽이기 때문에 병원에서 자궁암 등의 치료에 사용되기도 하지만, 정상 세포가 방사성 세슘에 노출이 될 경우 암 등이 유발할 수 있는 인체에 치명적인 방사성 물질이다. 인체에 흡수되면 배출이 잘 되지 않고, 주로 근육에 고농축되는데 골수암이나 폐암 등 각종 암을 비롯해 인체 내의 백혈구를 감소시켜 백혈병을 유발할 수 있다.

2011년 일본에서는 지진의 여파로 지진해일이 발생하였고, 이로 인하여 후쿠시마 원자로가 블랙아웃 상태에 빠져

* Corresponding author: Yun Suk Huh, Tel. +82-32-860-9177, Fax. +82-32-872-4046, E-mail. yunsuk.huh@inha.ac.kr
Changhyun Roh, Tel. +82-63-570-3133, Fax. +82-63-570-3139, E-mail. chroh@kaeri.re.kr

이로 인하여 원자로 내부의 온도 제어를 통제하지 못하는 상황이 발생하였고 고온, 고압의 원자로가 폭발하는 사고가 발생하였다(Buesseler *et al*. 2011). 이 원자로 사고로 인하여 940 TBq의 방사성 세슘이 환경에 노출되었으며(Yasunari *et al*. 2011; Hu *et al*. 2012a), 방사성 세슘의 환경에 미치는 영향과 이를 제거하기 위한 관심이 커졌다. 특히 방사성 세슘은 반감기가 30.2년에 이르며 인체 내에서 칼륨이온과 유사한 체내 거동을 보이기 때문에 인체 내에 흡수될 경우 장기와 근육에 쉽게 축척되며, 생물학적 반감기는 110일 정도 소요된다(Namiki *et al*. 2012). 후쿠시마 원전 사고로 인해 방사성 세슘에 오염된 물은 자생정화 능력으로는 긴 시간이 필요하기 때문에 효율적인 제거 방법과 흡착제의 연구의 필요성이 대두되고 있다(Brumfiel 2011; Thammawong *et al*. 2013).

프러시안 블루(PB, Prussian blue)는 상업적으로 구입 가능한 파란색을 띠는 염색용 시료이다. 프러시안 블루는 알칼리 양이온에 대한 선택적 흡착이 가능한 소재로 알려져 있으며, 특히 방사성 세슘을 제거하는 데 효과적인 것으로 알려져 있다(Sangvanich *et al*. 2010; Chen *et al*. 2012). 후크시마 원자력 발전소 사고 이후 프러시안 블루에 대한 관심이 증가하였으며, 최근 방사성 세슘 흡착소재에 관련된 논문에 많이 사용되어지고 있다.

본 논문에서는 방사성 세슘에 대한 선택적 흡착능력이 있다고 알려진 프러시안 블루의 구조와 세슘 이온의 제거와 흡착 메커니즘에 대해 알아보고자 한다.

재료 및 방법

1. 제조법

프러시안 블루는 다양한 제조 방법으로 제조될 수 있음이 보고되어져 있다. 그중에 가장 일반적인 방법으로는 (1) Fe^{3+}와 $M_4[Fe(CN)_6]$을 사용한 공침전법(Ishizaki *et al*. 2013), (2) Fe^{2+}와 $M_4[Fe^{II}(CN)_6]$을 사용한 산화법(Samain *et al*. 2013), (3) $M_4[Fe^{II}(CN)_6]$ (Hu *et al*. 2009) 또는 $M_3[Fe^{III}(CN)_6]$ (Torad *et al*. 2012)수열합성법 등이 존재한다 (M은 알칼리 양이온). 프러시안 블루의 제조 방법에 따라 형태와 결정의 크기 조절이 가능하다(Hu *et al*. 2012b).

2. 종류

프러시안 블루는 물에 대한 용해성에 따라서 두 종류로 구분한다. 일반적으로 프러시안 블루는 Fe^{3+}와 $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ 또는 Fe^{2+}와 $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$의 결합으로 형성된다(Ishizaki *et al*. 2010). 불용해성 프러시안 블루는 $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$로 구성되며 용해성 프러시안 블루는 $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$로 표현된다(Samain *et al*. 2013).

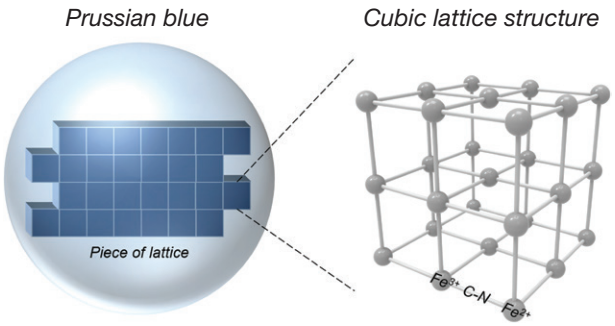

Fig. 1. Chemical structure of Prussian blue.

$$4Fe^{3+} + 3[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \quad (1)$$

$$K^+ + Fe^{3+} + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-} \rightarrow KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \quad (2)$$

불용해성 프러시안 블루가 회수 공정이 쉽게 회수할 수 있기 때문에 흡착공정에 더 적합하다.

결 과

1. 프러시안 블루의 구조

프러시안 블루는 균일한 면심 입방 격자구조를 갖고 있으며, 이상적인 구조는 $Fe^{III}:[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}=1:1$ 구조를 갖고 있다(Ishizaki *et al*. 2013). 메탈이온은 시아노 그룹으로 연결되어 있어서 양이온을 흡착시킬 수 있는 격자 공간이 존재한다. 용해성 프러시안 블루는 격자 공간 안에 K^+이온들을 포함하고 있으며, 불용해성 프러시안 블루는 물 분자를 포함하고 있다. 기본 골격인 Fe^{II}-C-N-Fe^{III} 결합거리는 5.1 Å이며, 정육각형 구조로 결합되어 있다.

2. 물리적 세슘 흡착 메커니즘

프러시안 블루에 대한 알칼리 금속 이온과의 흡착 성능은 알칼리 금속 이온의 수화상태의 크기와 관련이 있다. 따라서, 알칼리 금속 이온의 흡착능력은 $Cs^+ \gg K^+ \geq Na^+$으로 차이가 생기게 된다. 이는 알칼리 금속 이온 중 프러시안 블루의 격자 구조 크기에 잘 맞는 이온 반경을 갖는 이온과 흡착력이 크게 나타난다(Pau *et al*. 1990). 알칼리 금속의 이온 반경 크기는 Cs^+ (1.19) < K^+ (1.25) < Na^+ (1.84 Å)이며, Cs^+의 이온 반경이 가장 작고 프러시안 블루의 격자 구조에 잘 맞아 흡착력이 높으며, 이는 프러시안 블루가 세슘을 선택적으로 흡착하는 데 이점이 있다고 말할 수 있다(Ishizaki *et al*. 2013).

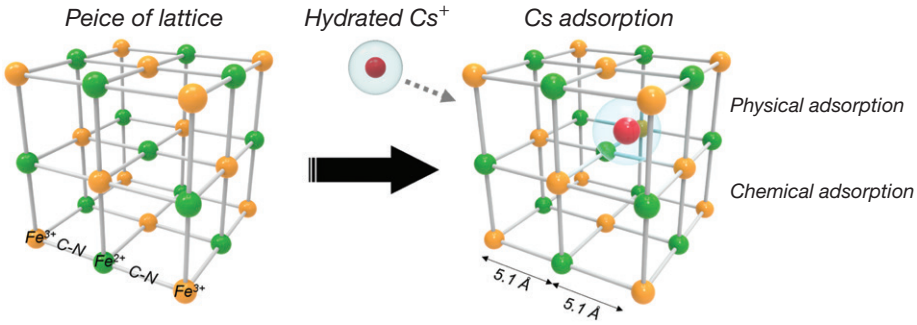

Fig. 2. Schematic PB structures consisting of 3-D regular lattice spaces surrounded by the Fe^{II}-CN-Fe^{III} bonds in the case of a unit cell of 3×3×3 structure of Fe atoms. Cs^{+} ions are trapped by simple physical adsorption in the regular lattice spaces.

3. 화학적 세슘 흡착 메커니즘

프러시안 블루 격자 구조 내부는 물 분자가 배위 결합하여 채워져 있어 친수성 특성을 띄고 있다. 수화된 세슘 이온은 프러시안 블루 내부의 친수성 공간에 흡착되기 쉽고, 또한 세슘 이온이 프러시안 블루 내부 공간에 트랩이 되면 Fe^{III} 이온의 배위결합 되어 있는 물 분자의 양성자 교환에 의해 세슘이 제거된다(Ishizaki *et al*. 2013).

$$Fe^{III}-OH_2+Cs^{+}A^{-}\rightarrow\{Fe^{III}-OH\}^{-}\,Cs^{+}+H^{+}A^{-} \qquad (3)$$

양성자 교환 방법으로 Cs^{+} 이온을 효과적으로 프러시안 블루 내부의 격자 구조에 흡착시킬 수 있게 된다.

고 찰

본 논문에서는 프러시안 블루의 세슘 이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 특성을 확인하였고, 이는 격자 구조의 크기에 의한 세슘 이온의 선택적 흡착 능력 증가와 양성자 교환 메커니즘에 의한 세슘 이온의 고정화로 설명이 가능하며, 이를 통해 효과적으로 세슘 이온을 흡착 및 제거할 수 있음을 설명하였다. 후쿠시마 원전 사고 이후, 방사성 세슘의 흡착 및 제거에 관심을 갖게 되며 프러시안 블루에 대한 관심이 높아졌으며, 효율적인 흡착소재를 만드는 데 프러시안 블루가 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

결 론

프러시안 블루의 선택적 세슘 흡착 메커니즘에는 물리적/화학적 특성이 있음을 확인하였다. 프러시안 블루의 구조를 분석하여 물리적 흡착 메커니즘을 확인하였고, 결론적으로 균일한 면심 입방 격자 구조에 양이온의 흡착을 할 수 있으며 격자 구조의 크기에 의해서 세슘의 흡착 효율이 경쟁 양이온들에 비하여 높게 나올 수 있음을 확인하였다. 또한 화학적 흡착 메커니즘으로 격자구조 내부의 물 분자들에 의해 수화된 세슘 이온들이 흡착이 되기 쉬우며, 이때 양성자 교환 메커니즘에 의해 세슘이 격자 구조 내부에 흡착이 될 수 있음을 확인하였다. 따라서 프러시안 블루의 물리적/화학적 흡착 메커니즘의 시너지 효과에 의해 다른 양이온들에 비해 세슘이 흡착능이 높은 특성을 가지고 있는 흡착제임을 확인하였다.

사 사

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 방사선기술개발사업의 방사선융합기술(공동응용)의 일환으로 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다(NRF-2015M2A2A6A02045263(2)).

참 고 문 헌

Brumfiel G. 2011. Fukushima set for epic clean-up. *Nature* **472**:146-147.

Buesseler K, Aoyama M and Fukasawa M. 2011. Impacts of the Fukushima nuclear power plants on marine radioactivity. *Environ. Sci. & Technol.* **45**:9931-9935.

Chen RZ, Tanaka H, Kawamoto T, Asai M, Fukushima C, Kurihara M, Watanabe M, Arisaka M and Nankawa T. 2012. Preparation of a film of copper hexacyanoferrate nanoparticles for electrochemical removal of cesium from radioactive wastewater. *Electrochem. Commun.* **25**:23-25.

Hu BY, Fugetsu B, Yu HW and Abe Y. 2012a. Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium. *J. Hazard. Mater.* **217**:85-91.

Hu M, Furukawa S, Ohtani R, Sukegawa H, Nemoto Y, Reboul

J, Kitagawa S and Yamauchi Y. 2012b. Synthesis of Prussian blue nanoparticles with a hollow interior by controlled chemical etching. *Angew. Chem. Int. Edit.* **51**:984-988.

Hu M, Jiang JS, Ji RP and Zeng Y. 2009. Prussian Blue mesocrystals prepared by a facile hydrothermal method. *Crystengcomm* **11**:2257-2259.

Ishizaki M, Akiba S, Ohtani A, Hoshi Y, Ono K, Matsuba M, Togashi T, Kananizuka K, Sakamoto M, Takahashi A, Kawamoto T, Tanaka H, Watanabe M, Arisaka M, Nankawa T and Kurihara M. 2013. Proton-exchange mechanism of specific Cs^+ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules. *Dalton T* **42**:16049-16055.

Ishizaki M, Gotoh A, Abe M, Sakamoto M, Tanaka H, Kawamoto T and Kurihara M. 2010. Systematic Bathochromic Shift of Charge-transfer Bands of Mixed-metal Prussian-blue Nanoparticles Depending on Their Composition Ratios of Fe and Ni. *Chem Lett* **39**:762-763.

Namiki Y, Namiki T, Ishii Y, Koido S, Nagase Y, Tsubota A, Tada N and Kitamoto Y. 2012. Inorganic-Organic Magnetic Nanocomposites for use in Preventive Medicine: A Rapid and Reliable Elimination System for Cesium. *Pharm Res-Dordr* **29**:1404-1418.

Pau PCF, Berg J and McMillan W. 1990. Application of stokes' law to ions in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **94**:2671-2679.

Samain L, Grandjean F, Long GJ, Martinetto P, Bordet P and Strivay D. 2013. Relationship between the Synthesis of Prussian Blue Pigments, Their Color, Physical Properties, and Their Behavior in Paint Layers. *J. Phys. Chem. C* **117**:9693-9712.

Sangvanich T, Sukwarotwat V, Wiacek RJ, Grudzien RM, Fryxell GE, Addleman RS, Timchalk C and Yantasee W. 2010. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica. *J. Hazard. Mater.* **182**:225-231.

Thammawong C, Opaprakasit P, Tangboriboonrat P and Sreearunothai P. 2013. Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment. *J. Nanopart. Res* **15**:1689-1698.

Torad NL, Hu M, Imura M, Naito M and Yamauchi Y. 2012. Large Cs adsorption capability of nanostructured Prussian Blue particles with high accessible surface areas. *J. Mater. Chem.* **22**:18261-18267.

Yang DJ, Sarina S, Zhu HY, Liu HW, Zheng ZF, Xie MX, Smith SV and Komarneni S. 2011. Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate Nanofibers and Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Edit.* **50**:10594-10598.

Yasunari TJ, Stohl A, Hayano RS, Burkhart JF, Eckhardt S and Yasunari T. 2011. Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108**:19530-19534.

Received: 20 July 2015
Revised: 27 July 2015
Revision accepted: 3 August 2015