

## 다기능성 칼슘-알긴산 흡착제 합성을 위한 온-오프 전환 노즐 인젝터 개발

정주연\*<sup>ORCID</sup> · 경동현\* · 강성민\*\*<sup>ORCID</sup>†

\*상명대학교 그린화학공학과, \*\*상명대학교 미래환경에너지연구소  
(2024년 7월 16일 접수, 2024년 9월 9일 수정, 2024년 9월 25일 채택)

## Development of On-off Switching Available Nozzle Injector for Generation of Multi-functional Ca-alginate Adsorbent

Ju-Eon Jung\*<sup>ORCID</sup>, Dong-Hyeon Kyoung\*, and Sung-Min Kang\*\*<sup>ORCID</sup>†

\*Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan, 31066, Republic of Korea

\*\*Future Environment and Energy Research Institute, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea

(Received July 16, 2024; Revised September 9, 2024; Accepted September 25, 2024)

**초록:** 본 연구에서는 다기능성 흡착제를 합성하는 맞춤형 노즐 인젝터를 개발하였다. 노즐 인젝터는 정렬이 이루어진 3개의 채널과 하나의 배출구로 구성되어 있으며 실린지 펌프의 온/오프 프로그래밍을 통해 작동된다. 다기능성 흡착제는 높은 처리량을 바탕으로 연속적인 생산이 이루어졌다. 단순한 펌프 조작을 통해서 단일, 이중, 그리고 삼중 기능성 흡착제를 합성하였다. 그리고, 다양한 분석을 통해 각 구획을 구성하는 알긴산 하이드로겔 내에 위치한 기능성 나노입자의 안정적인 함입을 확인하였다. 제작한 인젝터의 우수성을 검증하기 위해 프러시안 블루, 수산화인 회석, 자성 나노입자를 함입한 다기능성 흡착제를 합성하였으며, 세 가지의 독립된 특성을 바탕으로 세습과 납 동시 흡착과 자성 제어를 평가하였다. 따라서, 본 연구결과를 통해 다기능성 재료의 디자인이 가능함으로써 새로운 시너지 특성을 갖는 스마트 소재의 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

**Abstract:** Here, we present a custom-built nozzle injector that produces multifunctional adsorbents. The nozzle injector consists of spatially oriented three channels and a single outlet operated by syringe pump using programmed on and off sequences. Multifunctional adsorbents are continuously generated in a high-throughput manner. Through a combination of simple operations, we have generated single-, bi-, and tri-functionalized adsorbents. In addition, various investigations were accomplished to demonstrate the stable encapsulation of functional nanoparticles in each part of alginate hydrogel. In order to verify the excellence of our proposed device, Prussian blue (PB), hydroxyapatite (HA), and magnetic nanoparticles (MNP) encapsulated multifunctional adsorbents, which exhibited three independent properties, are produced and evaluated for their excellent spatially dependent cesium and lead simultaneous adsorption and magnetic actuation performances. Therefore, we believe that our proposed strategy adopted to design multifunctional materials contributes to the development of smart materials with novel synergistic properties.

**Keywords:** nozzle injector, alginate, adsorbent, multifunctionality.

### 서 론

맞춤형 기능성 재료(functional material)에 대한 수요 증가와 더불어 합성 플랫폼(synthetic platform)의 기술집약적 발전을 통해 단일 재료에서 다양한 기능성을 갖는 스마트 재료 개발에 대한 관심이 증가되고 있다.<sup>1,2</sup> 특히 첨단과학 및 이에 대한

응용분야에서 다기능성 재료의 쓰임이 활발해짐에 따라 물리 화학적(physicochemical) 제어가 이루어진 광범위한 스케일 내에서 기능성 재료 제조를 위한 기술들이 개발되고 있다.<sup>3,5</sup> 다기능성 재료는 선택적 함입(encapsulation) 및 방출(releasing), 외부 자극에 대한 반응성(reactivity), 그리고 다중성분 인코딩(encoding) 뿐만 아니라 이들의 조합을 바탕으로 새로운 특성에 대한 시너지 효과(synergy effect)를 유도할 수 있음에 큰 의의가 있다.<sup>6</sup> 예를 들어, Joshi 등은 바이오 센싱(biosensing), 약물 전달(drug delivery), 그리고 자기 공명 영상(magnetic resonance imaging)을 하나의 시스템에 통합함으로써 이를 구

†To whom correspondence should be addressed.  
smkang@smu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-5758-2628  
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

현할 수 있는 다기능성 미세입자(multifunctional microsphere)를 개발하였으며,<sup>7</sup> Maeda 등은 원심력 기반의 미세유체 시스템을 통해 여러 개의 구획이 있는 3차원 구형 입자를 제조함으로써 입자 내부로 기능성 나노입자 및 세포들에 대한 함입을 통해 다양한 응용 가능성을 검증하였다.<sup>8</sup> 따라서 기능성의 확장을 통해 다기능성 재료를 개발함으로써 이를 사용할 수 있는 응용분야의 확장을 유도할 수 있다.

미세유체 반응기(microfluidic reactor)는 다양한 재료의 사용을 통한 공정의 최적화(optimization) 및 자동화(automation)를 수행할 수 있도록 발전이 이루어졌기 때문에 맞춤형 기능성 재료 제조를 위한 유용한 장치로서 활발한 사용이 이루어진다.<sup>9</sup> 일반적으로 특정 목적에 맞게 설계가 이루어진 반응기 내에서 주입되는 유체의 부피유속(volumetric flow rate)을 조작용을 통해 합성되는 입자의 물리적 크기(size) 및 모양(shape), 그리고 화학적 구성성분(composition) 등을 제어할 수 있다.<sup>10</sup> 합성되는 다기능성 재료는 수요에 맞는 응용분야에 따라 마이크로(micro)에서 매크로(macro)에 이르는 스케일(scale)의 다양성이 이루어졌다. 이 중에서 매크로 스케일의 기능성 재료는 밀리미터(millimeter) 이상의 크기를 갖는 입자를 의미하며,<sup>11,12</sup> 상대적으로 높은 생산성(productivity)과 낮은 오차를 바탕으로 제약,<sup>13</sup> 식품,<sup>14</sup> 환경,<sup>15</sup> 생물의학,<sup>16</sup> 그리고 농업<sup>17</sup> 분야에서 기능성 나노입자의 캡슐화 및 복합화를 위한 다기능성 재료 합성에 주로 사용되고 있다. 그리고 마이크로 규모의 미세입자보다 상대적으로 다양한 종류의 구성요소들을 쉽게 조합할 수 있으며, 고도의 기술을 필요로 하지 않다는 장점을 바탕으로 실험실 수준에서 확장되어 산업화 기술로 발전될 수 있다는 장점이 있다.<sup>18,19</sup> 뿐만 아니라 기술이 확대되어 대량생산이 가능하며, 합성된 재료는 넓은 비표면적(specific surface area)을 갖으므로 고성능 재료로서 다양한 특성을 부여가 가능하다.

미세유체 반응기 내에서 기능성 입자제조를 위해 사용되는 재료는 합성 메커니즘(mechanism)에 대한 표준화가 이루어져 있는 폴리에틸렌 글리콜-디아크릴레이트(poly ethylene glycol-diacrylate),<sup>20</sup> 폴리아크릴산(polyacrylic acid),<sup>21</sup> 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide),<sup>22</sup> 그리고 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol)<sup>23</sup> 등과 같은 합성 하이드로겔(synthetic hydrogel)과 키토산(chitosan)<sup>23</sup>, 펙틴(pectin),<sup>24</sup> 알긴산(alginic acid),<sup>25</sup> 그리고 젤라틴(gelatin)<sup>26</sup>과 같은 천연 하이드로겔(natural hydrogel)을 사용한다. 이 중에서 알긴산은 해양 갈조류(brown algae)에서 추출되는 천연 다당류(polysaccharide)이며,  $\beta$ -D-만누론산( $\beta$ -D-mannuronic acid)과  $\alpha$ -L-글루론산( $\alpha$ -L-guluronic acid)으로 구성된 선형의 공중합체(copolymers)이다.<sup>27</sup> 그리고 칼슘( $\text{Ca}^{2+}$ ), 바륨( $\text{Ba}^{2+}$ ), 그리고 스트론튬( $\text{Sr}^{2+}$ )와 같은 2가 양이온과의 이온가교(ionic crosslinking)을 통해 알긴산 고분자 사슬의 계란상자(egg-box) 구조를 형성함으로써 3차원(3-dimensional) 하이드로겔을 합성할 수 있다.<sup>28,29</sup> 이러한

메커니즘을 바탕으로 다양한 성분의 재료나 기능성 나노입자를 실시간으로 안전하게 함입(encapsulation)시킴으로써 기능성 물질의 저장 및 운반이 가능하고, 알긴산 하이드로겔이 갖는 다공성 구조를 통해 지지체(supporter)로서 센서(sensor), 촉매(catalyst), 그리고 흡착제(adsorbent) 등 다양한 응용발전이 이루어지고 있다. 알긴산 하이드로겔은 압출(extrusion),<sup>30</sup> 전기방사 및 전기분무(electrospinning and electrospraying),<sup>31</sup> 유리 모세관(glass capillary),<sup>32</sup> 그리고 미세노즐(micronozzle)과<sup>33</sup> 같은 공정을 통해 주로 합성되며 체계화된 기술을 통해 이루어지는 물리화학적 제어가 이루어진다. 하지만 최종 소비자의 다양한 기능성 수요가 증가됨으로써 이에 따른 미세유체 반응기의 복잡성은 증가되고 있으므로 실제 산업으로 적용을 위한 접근성이 낮아지고 있는 상황이다. 따라서 유체의 흐름을 손쉽게 제어하고 실시간으로 다양한 재료의 조합을 수행할 수 있는 미세유체 반응기 개발이 지속적으로 필요하다.

본 연구에서는 유체의 유동제어가 손쉽게 이루어질 수 있는 노즐 인젝터를 개발함으로써 다기능성 흡착제 합성을 수행하였다. 노즐 인젝터는 서로 다른 유체의 주입부와 배출구로 구성되어 있으며 실린지 펌프를 통해 다양한 알긴산 전구체들의 연속주입이 가능하도록 설계되어 있다. 실험결과 노즐 인젝터로부터 배출된 액적은 칼슘 수용액 내에서 실시간으로 중합이 이루어지고 펌프의 온/오프 프로그래밍 제어를 통해 단일(single), 이중(double), 그리고 삼중(triple) 구획으로 구성된 고품 흡착제를 합성할 수 있었다. 뿐만 아니라 노즐 인젝터 조작용을 통해 합성되는 흡착제의 화학적 조성 및 물리적 크기 제어를 수행하였다. 최종적으로 프러시안 블루(Prussian blue, PB), 수산화인회석(hydroxyapatite, HA), 그리고 자성 나노입자(magnetic nanoparticle, MNP)로 구성된 PB-HA-MNP 다기능성 흡착제를 합성함으로써 대표적 수질오염원인 세균과 납에 대한 스마트 흡착제로써 활용가능성을 검증하였다. 따라서 본 연구를 통해 다양한 조합을 갖는 다기능성 스마트 재료를 합성함으로써 환경, 바이오, 의료, 그리고 소재산업에 이르는 맞춤형 재료의 발전을 기대한다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서 노즐 인젝터 제작을 위해 Sylgard 184와 경화제는 Dow Corning(Midland, MI, USA)에서 구입하였다. 알긴산(Sodium alginate,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$ )과 클로로포름(Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ , 99.8%)은 Thermo Fisher Scientific(MA, U.S.A.)에서 구입하였다. 염화 칼슘(Calcium chloride,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\geq 93.0\%$ ), 프러시안 블루(III) ferrocyanide,  $\text{Fe}_4^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n=14-16$ ), 수산화인회석(hydroxyapatite,  $\text{HCa}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$ ), 그리고 산화철(III) oxide,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , M.W.=159.69 g/mol)은 Sigma-Aldrich Chemicals(MO, U.S.A.)에서 구입하였다. 1000 mg/L 농도의 세균과 납 표준 용액(standard solution)은 Kanto Chemicals

(Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 그리고 합성된 흡착제의 세척과 표준용액의 희석은 3차 초순수 증류수(18.2 mΩ)를 사용하여 진행하였다.

**노즐 인젝터 제작.** 노즐 인젝터는 소프트-리소그래피(soft-lithography) 공정을 통해 제작이 이루어진다. 반응기의 설계는 3D CAD 소프트웨어(Inventor 2022, Autodesk Inventor Fusion, Autodesk Inc., San Rafael, CA, USA)를 통해 수행되며, 이를 통해 얻은 코드를 컴퓨터 수치제어(computer numerical control, CNC) 밀링머신(TOOLI-34H, David Motion Technology, Incheon, Republic of Korea)에 입력시켜 제작을 수행하였다. 밀링공정은 0.5 mm 직경을 갖는 엔드밀(IREM 005 020 S04, JJTOOLS, Seoul, Republic of Korea)과 1 mm의 엔드밀(IREM 010 050 S06, JJTOOLS, Seoul, Republic of Korea)을 통해 300 mm/min의 절삭 속도(cutting velocity)로 진행되며 이를 통해 아크릴판을 가공함으로써 마스터 몰드(master mold) 제작을 완료한다. 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 혼합액 제조를 위해 Sylgard 184와 경화제(curing agent)를 10:1의 비율로 섞으며 이를 데시케이터(desiccator) 내에서 1시간 동안 탈기(degassing) 과정을 거쳐 기포를 제거하였다. 이후 마스터 몰드 위로 PDMS 혼합액을 분주 후 70 °C 오븐에서 6시간 이상 열경화를 수행하며, 상온에서 1시간 이상 안정화 후 분리시켜 노즐 인젝터 파츠를 각각 제작하였다. 최종적으로 각 파츠의 접합을 위해 1:1 질량비를 갖는 PDMS/클로로포름 접착제를 사용하여 각 파츠의 접합면에 도포 후 70 °C 오븐에서 6시간 이상 열경화시켜 클로로포름 제거 및 PDMS 접합을 실시하였다.

**다기능성 PB-HA-MNP 합성.** PB-HA-MNP 합성에 필요한 전구체는 고점도를 갖는 5 wt%의 알긴산 수용액 내에 각각 5 wt%의 프리시안 블루, 5 wt% 수산화인회석, 그리고 5 wt% 자성 나노입자를 분주 후 12시간 이상 교반시켜 제조하였다. 그리고 5 wt% 칼슘(Ca<sup>2+</sup>) 수용액은 상온에서 1시간 이상 교반시켜 제조하였다. 서로 다른 전구체가 들어있는 실린지(syringe)를 노즐 인젝터 주입부에 19-Gauge의 니들을 연결시켰으며, 개별 펌프의 유속을 90 mL/hr로 고정함으로써 온/오프 제어를 통해 다중 흐름 유도 및 이미지 분석샘플을 제조하였다. 흡착제에 대한 형상 및 크기 제어를 위해 알긴산 전구체 농도를 1, 2, 3, 4, 그리고 5 wt%로 제조하였으며, 실린지 펌프 유속을 10, 30, 50, 70, 90, 그리고 110 mL/hr로 증가시켜 실험을 수행하였다. 알긴산 전구체 농도에 따른 흡착제의 변형률(deformation,  $D$ )은 아래 식 (1)을 통해 계산하였다.<sup>8</sup>

$$D = \frac{b-a}{b+a} \quad (1)$$

본 식에서  $a$ 와  $b$ 는 합성된 미세입자의 단축 및 장축의 길이 나타낸다. 이후 합성된 PB-HA-MNP는 미반응물 제거

를 위해 3차 증류수로 3회 이상 세척하였으며 동결 건조기(FDU-1200, EYELA, Republic of Korea)를 통해 24시간 이상 동결건조시켜 분석 및 실험을 수행하였다.

**흡착실험.** 흡착실험은 1, 10, 50, 100, 그리고 500 mg/L의 농도로 희석된 10 mL의 세습과 납 수용액 내에 100 mg의 PB-HA-MNP 흡착제를 분주하여 24시간 동안 30 rpm의 회전교반기(RT-10, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Republic of Korea)를 통해 흡착을 수행한다. 흡착 후 남아있는 세습과 납의 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS, ELAN6100, PerkinElmer, USA)를 사용하여 분석하였다. 본 실험에서 사용한 평형 흡착용량은 아래 식 (2)을 통해 계산된다.

$$q_e = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (2)$$

본 식에서  $q_e$ 는  $t$ (min)에서의 평형 흡착용량(mg/g),  $C_0$ 와  $C_t$ 는 용액의 초기 및 최종 농도(mg/L),  $V$ 는 용액의 부피(mL), 그리고  $m$ 은 사용한 흡착제의 질량(g)을 나타낸다. 세습과 납에 대한 흡착능을 확인하기 위해 Langmuir 및 Freundlich 모델 기반 등온 흡착실험을 수행하였다. Langmuir 등온모델은 균일한 흡착제 표면에 세습 이온의 단일층 흡착과정을 나타내는 모델식으로써 아래 식 (3)과 같이 정의한다.<sup>34</sup>

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착용량(mg/g),  $q_{\max}$ 는 흡착제의 최대 흡착량(mg/g),  $K_L$ 은 Langmuir 상수, 그리고  $C_e$ 는 수용액 상에서 흡착물의 평형농도(mg/L)를 각각 나타낸다. Freundlich 등온모델은 서로 다른 흡착 에너지를 갖는 흡착제 표면에 대한 다층의 흡착을 가정한 모델식으로써 식 (4)와 같이 표현된다.<sup>35</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

본 식에서  $K_F$ 는 Freundlich 상수,  $1/n$ 은 등온식의 지수를 각각 의미한다.

**분석기기.** 수집된 PB-HA-MNP에 대한 광학 이미지는 높은 분해능의 CCD 카메라(E3ISPM05000KPA, Touptek Photonics Co., Ltd., China)를 갖춘 현미경(Olympus, IX73, Japan)을 사용하여 현미경 소프트웨어(Touptek, ProSciTech, Australia)를 통해 이미지를 획득하였다. 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4700, HITACHI, Japan)과 에너지 분산형 X선 분광장치(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)를 통해 표면 형태(surface morphology) 분석과 원소 성분분석을 수행하였다. 프리시안 블루, 수산화인회석, 그리고 자성 나노입자에 대한 결정구조(crystalline structure)는 고해상도의 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD, X'Pert-PRO MRD, Philips, Netherlands)을 이용하여 분석하였다. 흡착제를 구성하고 있는

물질의 정성분석을 위해 푸리에 변환 적외선 분광기(FIR 6600, JASCO, Tokyo, Japan)을 통해 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위 내에서 분광학 분석을 수행하였다. 열적 안정성(Thermal stability) 평가는 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA, TG209F3, Netzsch, Germany)를 통해 분석하였다. 다기능성 흡착제의 크기 측정 및 다분산성 확인은 ImageJ 소프트웨어(<http://imagej.net/ij>)를 사용하여 분석하였다.

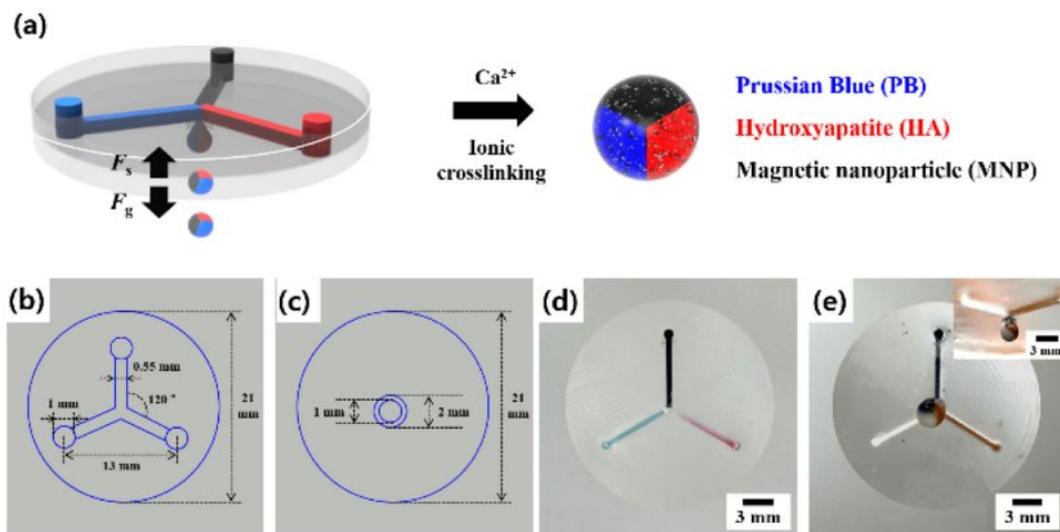
### 결과 및 토론

**노즐 인젝터 개발을 통한 다기능성 흡착제 합성.** 본 연구에서는 온/오프 제어가 가능한 PDMS 기반 노즐 인젝터를 개발하였다(Figure 1(a)). 노즐 인젝터는 소프트-리소그래피 공정을 통해 제작된 각 파츠의 접합을 통해 제작되며 3개의 미세채널이 하나로 합쳐지는 구조이고 온/오프 제어를 통한 선택적인 전구체의 주입이 가능하다. 그리고 주입되는 전구체의 부피유속 조절을 통해서 물리적 크기(size)와 화학적 조성(composition)이 다양한 알긴산 기반 전구체 액적(droplet) 형성이 가능하다. 이후 표면장력(surface tension,  $F_s$ )보다 강한 중력(gravity,  $F_g$ )의 영향을 통해 노즐 인젝터의 배출구로부터 분리가 이루어지고, 칼슘 수용액 내에서 중합되어 3차원 고히입자를 획득할 수 있다. 따라서 본 합성 메커니즘을 바탕으로 다양한 기능성 나노입자의 동시 합입이 가능한 다기능성 흡착제를 합성하였다.

본 연구에서 개발한 노즐 인젝터는 전구체 이동채널과 배출구로 구성되며 각 2 mm의 높이를 갖는다(Figure 1(b), (c)). Figure 1(d)와 같이 안정적인 유체의 흐름을 통해 지속적인

전구체 주입이 가능하며 노즐 인젝터와 연결된 펌프의 온/오프 프로그래밍을 통해 제어 가능하다. 주입된 전구체들은 지름이 1 mm인 O 링을 통해 배출되며 구조를 통해 유도되는 부분적 젖음(wetting)을 통해 유체의 머무름 시간(retention time)을 증가시킴으로써 서로 다른 유체의 접합을 통한 구형의 액적을 형성할 수 있다(Figure 1(e)). 고점도를 갖는 전구체 내에서 서로 다른 세 종류의 기능성 입자들은 확산에 대한 제한이 발생되고 유도되는 낮은 레이놀즈 수(Reynolds number)에 의해 층류를 형성함으로써 다중 구획의 액적이 생성됨을 실시간으로 확인할 수 있다(Figure 1(e), inset). 이후 칼슘 수용액 내에서 빠른 이온교환을 통한 가교를 통해 고히입화됨으로써 구획의 경계를 안정적으로 유지 가능하다. 따라서 본 연구에서 제안하는 노즐 인젝터를 통해 서로 다른 기능성 나노입자가 합입된 하나의 고히입자가 연속적으로 균일하게 합성될 수 있으며 기존 유화(emulsification) 공정에서 필요한 계면활성제(surfactant)와 유기 용매(organic solvent)를 사용하지 않으므로 추가적인 2차 공정이 필요하지 않다는 장점을 갖는다. 뿐만 아니라 합성된 액적들은 흡착제 간의 간섭을 통한 오염이 발생되지 않으며, 독립된 흡착제로써 사용이 가능하다.

**매개변수 제어를 통한 흡착제 합성.** 본 연구에서 개발한 노즐 인젝터를 통해 합성된 흡착제의 이미지화 및 분석을 수행하였다. 3개의 정렬된 노즐을 통해 서로 다른 전구체 용액을 채널에 주입하였으며, 작동하는 펌프의 양을 단계별로 증가 시킬수록 합성되는 흡착제는 평균적으로 1111.22±21.90  $\mu\text{m}$  (Figure 2(a)), 1419.35±26.48  $\mu\text{m}$ (Figure 2(b)), 1778.98±35.56  $\mu\text{m}$  (Figure 2(c))로 크기가 증가함을 확인하였다. 이를 통해 전구



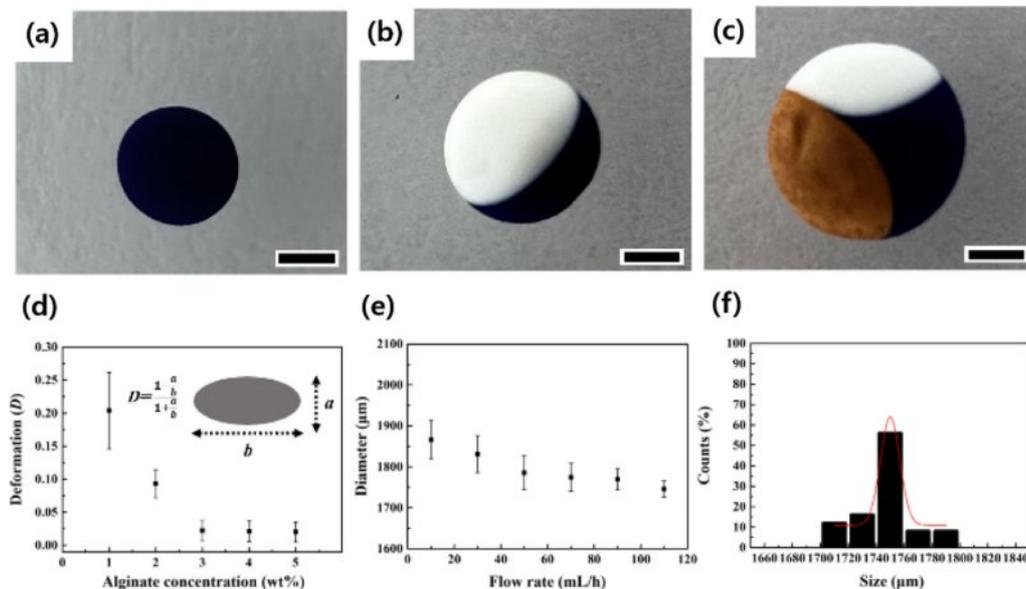
**Figure 1.** (a) Schematic representation for the generation of multifunctional adsorbents, where  $F_s$  and  $F_g$  indicate surface tension and gravity, respectively. Design of nozzle injector consisting: (b) top; (c) bottom. Bright field images showing; (d) introduction of different alginate-based precursors; (e) formation of single alginate droplet. The inset in (e) shows a side view image of PB-HA-MNP encapsulated alginate droplet.

체 용액 교체없이 단일 공정으로 단일, 이중, 그리고 삼중 흡착제를 합성이 가능하며 화학적 성분 및 크기 제어가 가능함을 증명하였다. Figure 2(d)와 같이 흡착제의 형상제어는 전구체의 농도를 다양화시킴으로써 제어 가능하다. 알긴산 전구체의 농도가 1 wt%에서 5 wt%로 증가함에 따라 합성되는 PB-HA-MNP 흡착제는 변형률( $D$ )이  $0.203 \pm 0.051$ 에서  $0.020 \pm 0.015$ 로 감소하는 경향을 확인할 수 있으며 최종적으로 변형률이 적은 5 wt% 조건을 다음 실험에 적용하여 실험을 수행하였다. Figure 2(e)와 같이 펌프의 유속 변화를 통해 합성되는 PB-HA-MNP 흡착제의 크기를 제어할 수 있다. 정량분석결과  $1866.21 \pm 47.12 \mu\text{m}$ 에서  $1745.91 \pm 19.92 \mu\text{m}$ 로 직경이 감소함을 확인하였으며, Figure 2(f)와 같이 5 wt%의 전구체 농도와 110 mL/h 펌프 유속 조건을 통해 합성된 PB-HA-MNP 흡착제의 분산도(coefficient of variance, C.V.) 값은 1.14%로써 US National Institute of Standards and Technology (NIST)의 단분산성 조건을 충족하는 5% 보다 낮은 수치임을 확인하였다. 이를 통해 흡착제의 물리적(형상, 크기) 특성을 제어함으로써 균일도(monodispersity)가 높은 흡착제 합성이 가능하였다. 따라서 균일도가 높은 흡착제를 합성함으로써 흡착에 관여하는 작용기의 비표면적 증가를 통해 높은 흡착효율(adsorption efficiency)을 기대할 수 있다.

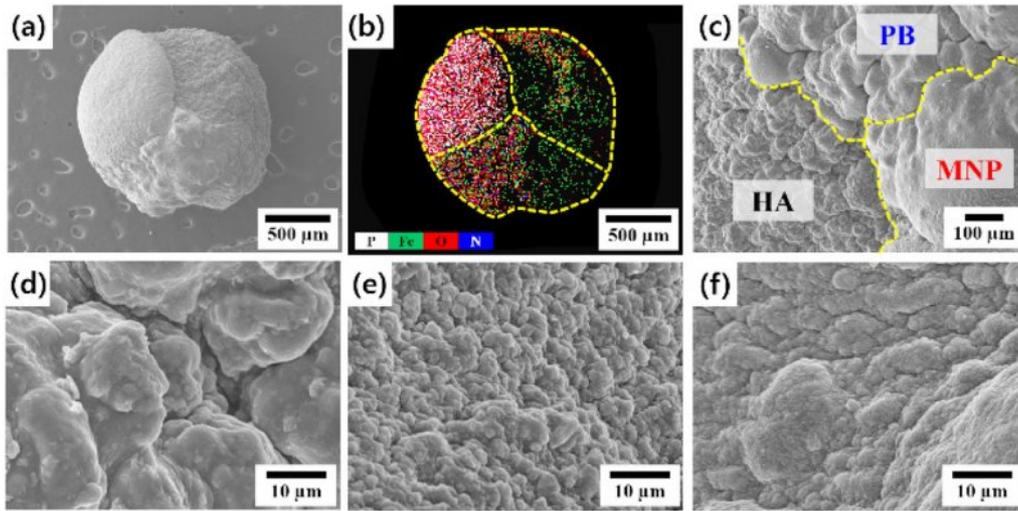
**PB-HA-MNP 흡착제의 물리화학적 특성 분석.** 본 연구에서는 프러시안 블루, 수산화인회석, 그리고 자성 나노입자가 동시 함입된 PB-HA-MNP를 합성하였으며, 하나의 입자 내에서 서로 다른 구획을 통한 시공적인(spatiotemporal) 기능성

나노입자 함입이 가능하다. 이에 대한 확인을 위해 주사 전자 현미경 이미지 분석결과, 합성된 흡착제는 3개의 공간적 구획으로 분리되었으며 하나의 흡착제 내에서 서로 다른 나노입자의 공간적 함입이 이루어졌음을 확인할 수 있다(Figure 3(a)). 그리고 에너지 분산형 X선 분광분석(Energy dispersive spectrometer, EDS) 분석을 수행하였으며, 실험결과 다기능성 흡착제는 인(P), 철(Fe), 산소(O), 그리고 질소(N)가 각각 7.52, 4.19, 10.3, 그리고 5.19%의 분포 비율을 갖는다. 또한 중심 경계면을 기준으로 서로 다른 기능성 입자의 함입에 따른 표면 거칠기에 대한 차이를 가지적으로 확인할 수 있다(Figure 3(b), (c)). 추가적으로 고배율의 이미지 분석을 통해 프러시안 블루, 수산화인회석, 그리고 자성 나노입자 함입이 이루어진 각 영역에 대한 구조적 형태가 서로 다름을 검증하였다(Figure 3(d)-(f)).

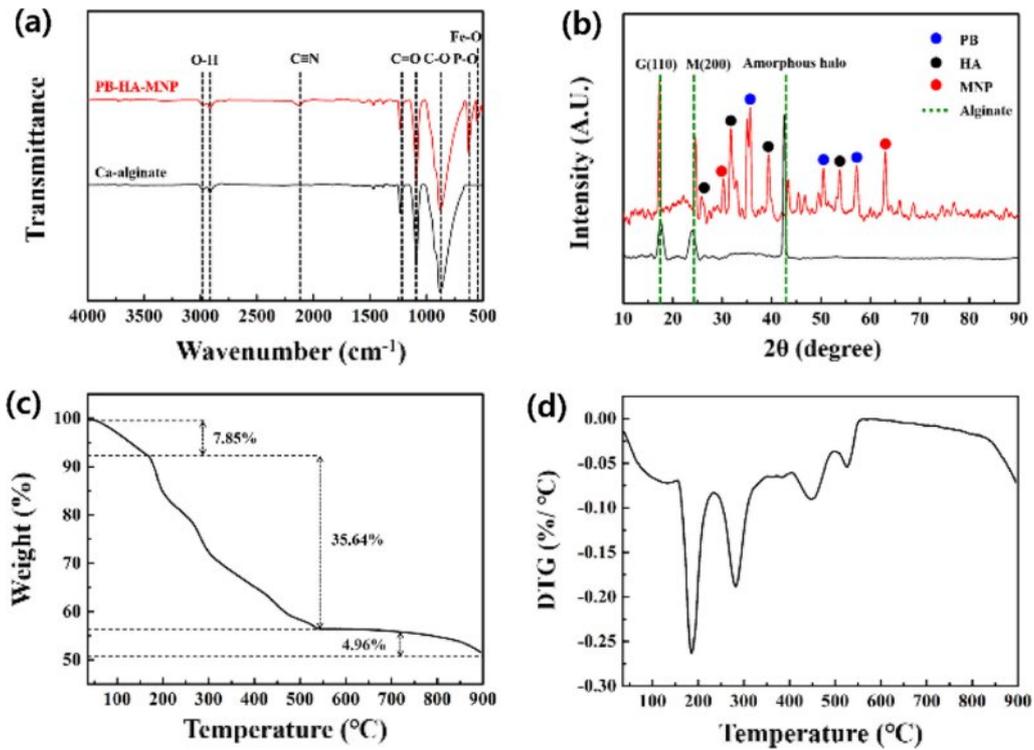
Figure 4(a)와 같이 서로 다른 기능성 입자의 안정적인 함입을 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광 분석을 수행한 결과, PB-HA-MNP 흡착제는 874, 1097, 1226, 2913, 그리고  $2978 \text{ cm}^{-1}$  스펙트럼에서 알긴산이 갖는 고유 피크(peak)를 확인할 수 있으며,<sup>36,37</sup>  $2126$  및  $631 \text{ cm}^{-1}$ 는 프러시안 블루의  $\text{C}\equiv\text{N}$  결합과 수산화인회석의  $\text{P}-\text{O}$  스트레칭 진동을 나타내고,<sup>38-40</sup>  $563 \text{ cm}^{-1}$ 에서 자성 나노입자의  $\text{Fe}-\text{O}$  결합에 따른 강한 흡수 밴드를 보여준다.<sup>41</sup> 또한 Figure 4(b)와 같이 X선 회절 분석 결과  $17.5^\circ$ ,  $23.9^\circ$ , 그리고  $43.1^\circ$ 에서 세 개의 회절 피크를 확인할 수 있으며 이는 각각 알긴산의 글루론산 단위체(110), 만누론산 단위체(200), 그리고 비정질(amorphous) 형태를 의



**Figure 2.** Generation of various adsorbents by syringe pump using programmed on and off sequences: (a) single-; (b) bi-; (c) tri-compartment adsorbents loaded with PB (blue), HA (white), and MNP (brown). The scale bars represent  $500 \mu\text{m}$ . Relationship between physical characteristic and control values such as; (d) alginate concentration; (e) precursor injection speed; (f) the size distribution showing PB-HA-MNP adsorbents. The C.V. values are being less than 3%.



**Figure 3.** Morphological characterization of multifunctional adsorbent: (a) SEM image and its corresponding; (b) elemental mapping composite image showing distributions of different functional nanoparticles. SEM images of the interface of PB-HA-MNP adsorbent; (d) PB-; (e) HA-; (f) MNP- encapsulated compartments at high magnification.



**Figure 4.** (a) FTIR spectra of the PB-HA-MNP adsorbent, in which red and dark indicate single adsorbent and Ca-alginate particle, respectively; (b) X-ray diffraction spectra of each compartment in multifunctional adsorbent; (c) TGA curve; (d) DTG curve for fabricated PB-HA-MNP adsorbents.

미한다.<sup>42-44</sup> 수산화인회석 결정면의 피크는 25.8° (002), 31.76° (211), 39.4° (310), 53.76° (044)에서 확인할 수 있으며,<sup>45</sup> 35.66° (400), 50.2° (440) 57.22° (620)에 해당하는 프러시안 블루의 특성 피크도 관측되었다.<sup>40,46</sup> 그리고 30.2° (220), 63.02°

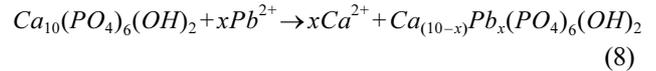
(440)에서 자성 나노입자가 갖는 고유 피크도 확인할 수 있다.<sup>47</sup> 따라서 본 결과를 통해 3개의 서로 다른 기능성 입자가 알긴산 구조체 내부로 안정적인 함입이 이루어졌음을 증명할 수 있다. 더욱더 나아가 Figure 4(c)와 같이 열중량 분석을 통

한 PB-HA-MNP 흡착제의 열적 안정성 평가를 수행하였다. 가열 전후 흡착제의 무게변화 분석결과, 168.58 °C까지 온도가 증가하며 흡착제에 잔류된 수분의 증발을 통해 7.85%의 중량 감소가 발생함을 확인할 수 있다.<sup>48-50</sup> 두번째 질량 감소는 541.59 °C에서 발생되며 점진적인 온도 상승으로 알긴산의 산소 작용기 및 프리시안 블루와 배위 결합된 수분 증발, 그리고 수산화인회석의 상변화를 통해 35.64%의 질량 손실이 발생됨을 확인하였다.<sup>51-53</sup> 최종 분해 과정은 541.29 °C와 722.69 °C 사이에서 발생되며 이는 프리시안 블루의 시아노 그룹(cyano groups)이 이산화질소(N<sub>2</sub>O)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 분해됨으로써 질량손실이 이루어짐을 확인할 수 있다.<sup>54,55</sup> 본 결과를 바탕으로 시차 열중량 분석(differential thermogravimetry, DTG)을 통해 온도에 따른 흡착제 질량손실을 확인하였으며, 600 °C 이상의 고온에서 약 50% 이상 질량이 유지되므로 PB-HA-MNP 흡착제의 열적 안정성을 입증하였다.

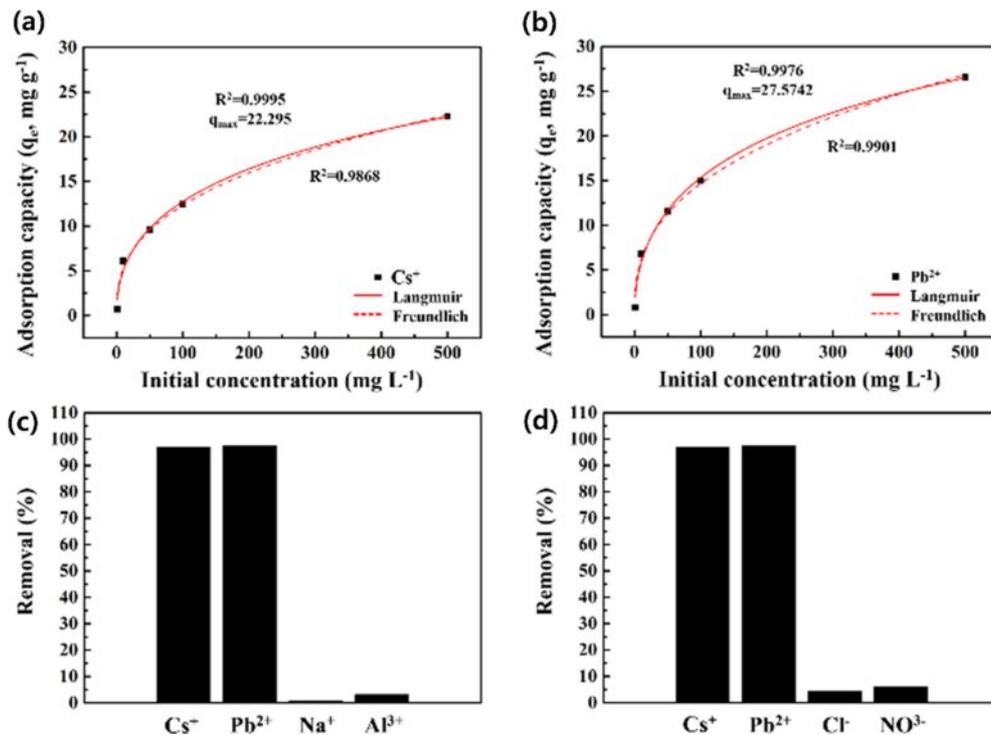
**흡착 평가.** 최종적으로 다기능성 흡착제의 방사성 동위원소와 중금속의 흡착능을 확인하기 위해서 수질오염의 주요 원인인 세슘과 납을 모델로 선정하여 흡착을 수행하였다. PB-HA-MNP 내부에 함입되어 있는 프리시안 블루 나노입자는 선택적인 세슘 흡착이 가능하며 입자 내부 Fe<sup>3+</sup>에 배위결합이 이루어진 물 분자와의 양성자 교환에 의해 식 (5)와 같이 세슘에 대한 화학적 흡착이 가능하다.<sup>54,56</sup>



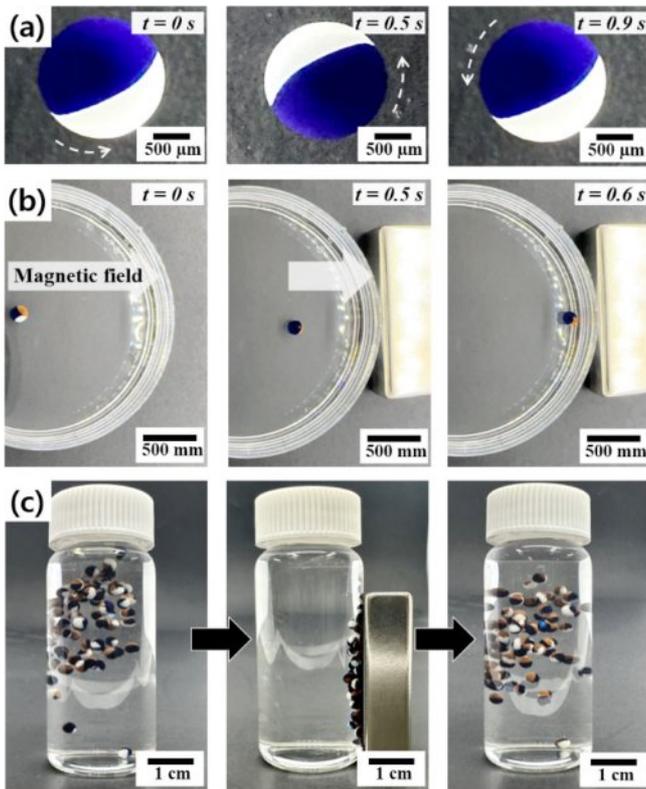
또한 수산화인회석의 용해 및 침전 메커니즘인 식 (6) 및 식 (7)을 바탕으로 식 (8)과 같이 수산화인회석 내 Ca<sup>2+</sup>과 Pb<sup>2+</sup>이온 치환에 의해 흡착이 가능하다.<sup>57-59</sup>



따라서 위와 같은 흡착 메커니즘을 바탕으로 흡착 등온선(adsorption isotherm)을 통해 흡착용량(adsorption capacity)을 확인하였다. Figure 5(a)와 같이 세슘 이온에 대해 22.30 mg/g의 최대 흡착량을 확인하였으며, Freundlich 모델과 비교하여 세슘의 Langmuir 모델(R<sup>2</sup>>0.99)이 적합함을 확인하였다. 또한 납 이온에 대해서는 27.57 mg/g의 최대 흡착량을 갖으며 세슘 이온과 유사하게 Langmuir 모델(R<sup>2</sup>>0.99)이 적합함을 실험적으로 확인하였다. 또한 양이온과 음이온들이 혼재하고 있는 복잡도가 증가된 인공 오염수 내에서 세슘과 납 이온에 대한 선택적 흡착 가능성을 확인하였다(Figure 5(c), (d)). 24 시간 흡착실험결과 96.98%의 세슘 이온과 97.52%의 납 이온의 동시 제거가 이루어졌으며 종합적으로 약 97% 이상의 선택적인 흡착이 가능함을 확인하였다. 그 밖에 이루어지는 6% 이하의 양이온과 음이온 제거는 PB-HA-MNP이 수용액 내에서 팽윤(swelling)을 통한 물리적 흡수에 의해 발생됨을



**Figure 5.** Simultaneous removal of cesium and lead. Adsorption isotherm: (a) cesium; (b) lead. Selective adsorption capacity from artificial contaminated water including various; (c) cations; (d) anions.



**Figure 6.** Time-sequential images of magnetic actuation showing: (a) spinning behavior; (b) straight-line movement of a single adsorbent; (c) Dispersion and collection of PB-HA-MNP adsorbents with and without the magnetic field.

예측할 수 있다.<sup>36</sup> 따라서 PB-HA-MNP 흡착제는 방사성 동위원소인 세슘과 중금속인 납에 대한 높은 흡착능과 선택도를 갖고 있음을 증명하였다.

**외부 자기장 도입을 통한 PB-HA-MNP 제어.** PB-HA-MNP 흡착제의 외부 자기장 반응성을 확인함으로써 외부 자극에 행동제어가 가능한 스마트 첨단소재로 발전 가능성을 확인하였다. Figure 6(a)와 같이 자성 나노입자를 함유한 흡착제는 동적인 외부 자기장에 반응함으로써 회전운동을 유도할 수 있으며 이를 통해 다량의 흡착제를 이용한 공정에서 입자 간의 응집을 방지함으로써 최대 효율을 유도할 수 있다. 또한 정적 외부 자기장에 대한 직선운동이 가능하며 고정된 자기장 방향으로 2 cm/s의 빠른 이동이 가능함을 확인할 수 있다(Figure 6(b)). 이를 통해 자기장의 강도, 방향에 따른 원격제어가 가능하다. 앞서 실험한 결과를 바탕으로 실제 다량의 흡착제를 사용한 공정의 경우, 연속적인 혼합과 재분산이 가능하며 10초 이내 높은 반응성을 바탕으로 99% 이상의 회수 및 재사용을 할 수 있다(Figure 6(c)). 따라서 외부 자기장의 도입을 통한 경제성이 높은 고효율의 흡착공정을 수행할 수 있으며, 특히 PB-HA-MNP 흡착제를 통해 방사성 동위원소와 중금속 수질오염에 대한 실질적인 해결책을 제시할 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 다양한 기능성 나노입자들을 함입할 수 있는 노즐 인젝터를 개발함으로써 다기능성 흡착제를 합성하였다. 간단한 실린지 펌프 온/오프 제어를 통해 서로 다른 전구체의 주입을 유도할 수 있으며 이를 통해 단일, 이중, 그리고 삼중 구획으로 이루어진 고품형 흡착제의 연속생산이 가능하였다. 최종적으로 본 기술을 통해 프러시안 블루, 수산화인회석, 그리고 자성 나노입자 함입이 이루어진 PB-HA-MNP를 합성하였으며, 세슘과 납 이온에 대한 흡착이 각각 22.30 mg/g와 27.57 mg/g으로써 최대 흡착량 확인을 수행하였다. 또한 흡착공정 후 외부 자기장 도입을 통해 5초 이내의 99% 이상 빠른 회수와 재사용이 가능함을 증명하였다. 따라서 본 연구결과를 바탕으로 서로 다른 기능성 나노입자의 조합을 하나의 입자에 담지킴으로써 다기능성 입자 합성이 가능하며 이를 통해 다양한 수질오염원을 제거 및 회수, 그리고 재사용할 수 있는 스마트 재료로써 발전을 기대한다.

**감사의 글:** 본 연구는 2023학년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음(2023-A000-0096).

**이해상충:** 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참고 문헌

1. Roquero, D. M.; Othman, A.; Melman, A.; Katz, E. Iron(III)-Cross-Linked Alginate Hydrogels: A Critical Review. *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 1849-1873.
2. Liu, Y.; Chen, Z.; Xu, J. Recent Advances in the Microfluidic Generation of Shape-Controllable Hydrogel Microparticles and Their Applications. *Green Chem. Eng.* **2024**, *5*, 16-30.
3. Jung, J.-E.; Kyoung, D.-H.; Kang, S.-M. Development of Prussian Blue-Laden Magnetic Janus Micro-Adsorbents for Remediation of Cs<sup>+</sup> Ions in Wastewater. *Korean Chem. Eng. Res.* **2024**, *62*, 181-190.
4. Cao, H.; Duan, L.; Zhang, Y.; Cao, J.; Zhang, K. Current Hydrogel Advances in Physicochemical and Biological Response-Driven Biomedical Application Diversity. *Signal Transduct. Target. Ther.* **2021**, *6*, 426.
5. Yang, C.; Suo, Z. Hydrogel Ionotronics. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 125-142.
6. Kang, S.-M.; Rethinasabapathy, M.; Lee, G. W.; Kwak, C. H.; Park, B.; Kim, W. S.; Huh, Y. S. Generation of Multifunctional Encoded Particles Using a Tetrapod Microneedle Injector. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *74*, 164-171.
7. Joshi, A.; Solanki, S.; Chaudhari, R.; Bahadur, D.; Aslam, M.; Srivastava, R. Multifunctional Alginate Microspheres for Biosensing, Drug Delivery and Magnetic Resonance Imaging. *Acta Biomater.* **2011**, *7*, 3955-3963.

8. Maeda, K.; Onoe, H.; Takinoue, M.; Takeuchi, S. Controlled Synthesis of 3D Multi-Compartmental Particles with Centrifuge-Based Microdroplet Formation from a Multi-Barrelled Capillary. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1340-1346.
9. Jung, J.-E.; Song, K.; Kang, S.-M. Recent Advances in the Development of Hydrogel-Based Functional Adsorbents. *Appl. Chem. Eng.* **2023**, *34*, 461-471.
10. Jung, J.-E.; Song, K.; Kang, S.-M. Development of a Centrifugal Microreactor for the Generation of Multicompartment Alginate Hydrogel. *Appl. Chem. Eng.* **2023**, *34*, 23-29.
11. Ahmadi, S.; Pourebrahimi, S.; Malloum, A.; Pirooz, M.; Osagie, C.; Ghosh, S.; Zafar, M. N.; Dehghani, M. H. Hydrogel-Based Materials as Antibacterial Agents and Super Adsorbents for the Remediation of Emerging Pollutants: A Comprehensive Review. *Emerg. Contam.* **2024**, *10*, 100336.
12. Lima, C. S. A. D.; Balogh, T. S.; Varca, J. P. R. O.; Varca, G. H. C.; Lugão, A. B.; A Camacho-Cruz, L.; Bucio, E.; Kadlubowski, S. S. An Updated Review of Macro, Micro, and Nanostructured Hydrogels for Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Pharmaceutics* **2020**, *12*, 970.
13. Chyzy, A.; Tomczykowa, M.; Plonska-Brzezinska, M. E. Hydrogels as Potential Nano-, Micro- and Macro-Scale Systems for Controlled Drug Delivery. *Materials* **2020**, *13*, 188.
14. Ćorković, I.; Pichler, A.; Šimunović, J.; Kopjar, M. Hydrogels: Characteristics and Application as Delivery Systems of Phenolic and Aroma Compounds. *Foods* **2021**, *10*, 1252.
15. Boontanom, A.; Maddaloni, M.; Suwanpinij, P.; Vassalini, I.; Alessandri, I. Industrial Waste against Pollution: Mill Scale-Based Magnetic Hydrogels for Rapid Abatement of Cr(VI). *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2024**, *10*, 551-564.
16. Hoffman, A. S. Hydrogels for Biomedical Applications. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 18-23.
17. Tariq, Z.; Iqbal, D. N.; Rizwan, M.; Ahmad, M.; Faheem, M.; Ahmed, M. Significance of Biopolymer-Based Hydrogels and Their Applications in Agriculture: A Review in Perspective of Synthesis and Their Degree of Swelling for Water Holding. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 24731-24754.
18. Lee, I.; Kim, S. H.; Rethinasabapathy, M.; Haldorai, Y.; Lee, G. W.; Choe, S. R.; Jang, S. C.; Kang, S.-M.; Han, Y. K.; Roh, C.; Cho, W. S.; Huh, Y. S. Porous 3D Prussian Blue/Cellulose Aerogel as a Decorporation Agent for Removal of Ingested Cesium from the Gastrointestinal Tract. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 4540.
19. Loo, S. L.; Vásquez, L.; Athanassiou, A.; Fragouli, D. Polymeric Hydrogels—A Promising Platform in Enhancing Water Security for a Sustainable Future. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100580.
20. Kang, S.-M.; Rethinasabapathy, M.; Hwang, S. K.; Lee, G. W.; Jang, S. C.; Kwak, C. H.; Choe, S. R.; Huh, Y. S. Microfluidic Generation of Prussian Blue-Laden Magnetic Micro-Adsorbents for Cesium Removal. *Chem. Eng. J.* **2018**, *341*, 218-226.
21. Gokmen, F. O.; Yaman, E.; Temel, S. Eco-Friendly Polyacrylic Acid Based Porous Hydrogel for Heavy Metal Ions Adsorption: Characterization, Adsorption Behavior, Thermodynamic and Reusability Studies. *Microchem. J.* **2021**, *168*, 106357.
22. Krattiger, L. A.; Emiroglu, D. B.; Pravato, S.; Moser, L. O.; Bachmann, O. A.; La Cioppa, S. Y.; Rivera, G. J. R.; Burdick, J. A.; deMello, A. J.; Tibbitt, M. W.; Ehrbar, M. Microfluidic Platforms to Screen Granular Hydrogel Microenvironments for Tissue Regeneration. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 2310507.
23. Gao, Y.; Ma, Q.; Cao, J.; Wang, Y.; Yang, X.; Xu, Q.; Liang, Q.; Sun, Y. Recent Advances in Microfluidic-Aided Chitosan-Based Multifunctional Materials for Biomedical Applications. *Int. J. Pharm.* **2021**, *600*, 120465.
24. Marquis, M.; Davy, J.; Fang, A.; Renard, D. Microfluidics-Assisted Diffusion Self-Assembly: Toward the Control of the Shape and Size of Pectin Hydrogel Microparticles. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 1568-1578.
25. Kang, S.-M.; Lee, J.-H.; Huh, Y. S.; Takayama, S. Alginate Microencapsulation for Three-dimensional in vitro Cell Culture. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2021**, *7*, 2864-2879.
26. Wang, Z.; Yang, S.; He, C.; Li, C.; Louh, R. F. Enhancing Bone Cement Efficacy with Hydrogel Beads Synthesized by Droplet Microfluidics. *Nanomaterials* **2024**, *14*, 302.
27. Berg, J.; Seiffert, S. Composite Hydrogels Based on Calcium Alginate and Polyethyleneimine for Wastewater Treatment. *J. Polym. Sci.* **2023**, *61*, 2203-2222.
28. Asadi, S.; Eris, S.; Azizian, S. Alginate-Based Hydrogel Beads as a Biocompatible and Efficient Adsorbent for Dye Removal from Aqueous Solutions. *ACS Omega* **2018**, *3*, 15140-15148.
29. Makarova, A. O.; Derkach, S. R.; Khair, T.; Kazantseva; M. A.; Zuev, Y. F.; Zueva, O. S. Ion-Induced Polysaccharide Gelation: Peculiarities of Alginate Egg-Box Association with Different Divalent Cations. *Polymers* **2023**, *15*, 1243.
30. Jang, S. C.; Kang, S.-M.; Haldorai, Y.; Giribabu, K.; Lee, G. W.; Lee, Y. C.; Hyun, M. S.; Han, Y. K.; Roh, C.; Huh, Y. S. Synergistically Strengthened 3D Micro-Scavenger Cage Adsorbent for Selective Removal of Radioactive Cesium. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38384.
31. Ciarleglio, G.; Russo, T.; Toto, E.; Santonicola, M. G. Fabrication of Alginate/Ozoile Gel Microspheres by Electrospray Process. *Gels* **2024**, *10*, 52.
32. Wang, Y. L.; Hu, J. J. Sub-100-Micron Calcium-Alginate Microspheres: Preparation by Nitrogen Flow Focusing, Dependence of Spherical Shape on Gas Streams and a Drug Carrier Using Acetaminophen as a Model Drug. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *269*, 118262.
33. Kang, S.-M.; Lee, G. W.; Huh, Y. S. Centrifugal Force-Driven Modular Micronozzle System: Generation of Engineered Alginate Microspheres. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 12776.
34. Park, B.; Jung, J.-E.; Lee, H. U.; Bae, J.S.; Rethinasabapathy, M.; Huh, Y. S.; Kang, S.-M. Generation of Controllable Patterned Nanofibrous Networks by Electrospinning Lithography: Simultaneous Detection and Adsorption toward Cesium Ions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 3810-3819.
35. Park, B.; Kim, J.; Ghoreishian, S. M.; Rethinasabapathy, M.; Huh, Y. S.; Kang, S.-M. Generation of Multi-Functional Core-Shell Adsorbents: Simultaneous Adsorption of Cesium, Strontium and Rhodamine B in Aqueous Solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **2022**,

- 112, 201-209.
36. Park, B.; Ghoreishian, S. M.; Kim, Y.; Park, B. J.; Kang, S.-M.; Huh, Y. S. Dual-Functional Micro-Adsorbents: Application for Simultaneous Adsorption of Cesium and Strontium. *Chemosphere* **2021**, *263*, 128266.
  37. Fajardo, A. R.; Silva, M. B.; Lopes, L. C.; Piai, J. F.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Hydrogel Based on an Alginate-Ca<sup>2+</sup>/Chondroitin Sulfate Matrix as a Potential Colon-Specific Drug Delivery System. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11095-11103.
  38. Sahana, H.; Khajuria, D. K.; Razdan, R.; Mahapatra, D. R.; Bhat, M. R.; Suresh, S.; Rao, R. R.; Mariappan, L. Improvement in Bone Properties by Using Risedronate Adsorbed Hydroxyapatite Novel Nanoparticle Based Formulation in a Rat Model of Osteoporosis. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2013**, *9*, 193-201.
  39. Mondal, S.; Mondal, B.; Dey, A.; Mukhopadhyay, S. S. Studies on Processing and Characterization of Hydroxyapatite Biomaterials from Different Bio Wastes. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2012**, *11*, 55-67.
  40. Oh, D.; Kim, B.; Kang, S.; Kim, Y.; Yoo, S.; Kim, S.; Chung, Y.; Choung, S.; Han, J.; Jung, S.; Kim, H.; Hwang, Y. Enhanced Immobilization of Prussian Blue through Hydrogel Formation by Polymerization of Acrylic Acid for Radioactive Cesium Adsorption. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 16334.
  41. Fauzi, N. I. M.; Fen, Y. W.; Omar, N. A. S.; Saleviter, S.; Daniyal, W. M. E. M. M.; Hashim, H. S.; Nasrullah, M. Nanostructured Chitosan/Maghemite Composites Thin Film for Potential Optical Detection of Mercury Ion by Surface Plasmon Resonance Investigation. *Polymers* **2020**, *12*, 1497.
  42. Sundarajan, P.; Eswaran, P.; Marimuthu, A.; Subhadra, L. B.; Kannaiyan, P. One Pot Synthesis and Characterization of Alginate Stabilized Semiconductor Nanoparticles. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 3218-3224.
  43. Abid, S.; Uzair, B.; Bilal, M.; Niazi, K.; Fasim, F.; Bano, S. A.; Jami, N.; Batoo, R.; Sajjad, S. Bursting the Virulence Traits of Mdr Strain of Candida Albicans Using Sodium Alginate-Based Microspheres Containing Nystatin-Loaded Mgo/Cuo Nanocomposites. *Int. J. Nanomedicine* **2021**, *16*, 1157-1174.
  44. Jiang, Y.; Pang, X.; Deng, Y.; Sun, X.; Zhao, X.; Xu, P.; Shao, P.; Zhang, L.; Li, Q.; Li, Z. An Alginate Hybrid Sponge with High Thermal Stability: Its Flame Retardant Properties and Mechanism. *Polymers* **2019**, *11*, 1973.
  45. Wulandari, W.; Islami, D. M.; Wellia, D. V.; Emriadi, E.; Sisca, V.; Jamarun, N. The Effect of Alginate Concentration on Crystallinity, Morphology, and Thermal Stability Properties of Hydroxyapatite/Alginate Composite. *Polymers* **2023**, *15*, 614.
  46. Chang, L.; Chang, S.; Chen, W.; Han, W.; Li, Z.; Zhang, Z.; Dai, Y.; Chen, D. Facile One-Pot Synthesis of Magnetic Prussian Blue Core/Shell Nanoparticles for Radioactive Cesium Removal. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 96223-96228.
  47. Rahman, S. S. U.; Qureshi, M. T.; Sultana, K.; Rehman, W.; Khan, M. Y.; Asif, M. H.; Farooq, M.; Sultana, N. Single Step Growth of Iron Oxide Nanoparticles and Their Use as Glucose Biosensor. *Results Phys.* **2017**, *7*, 4451-4456.
  48. Adzmi, F.; Meon, S.; Musa, M. H.; Yusuf, N. A. Preparation, Characterisation and Viability of Encapsulated Trichoderma Harzianum UPM40 in Alginate-Montmorillonite Clay. *J. Microencapsul.* **2012**, *29*, 205-210.
  49. Guesmi, Y.; Agougui, H.; Lafi, R.; Jabli, M.; Hafiane, A. Synthesis of Hydroxyapatite-Sodium Alginate via a Co-Precipitation Technique for Efficient Adsorption of Methylene Blue Dye. *J. Mol. Liq.* **2018**, *249*, 912-920.
  50. Parajuli, D.; Tanaka, H.; Sakurai, K.; Hakuta, Y.; Kawamoto, T. Thermal Decomposition Behavior of Prussian Blue in Various Conditions. *Materials* **2021**, *14*, 1-17.
  51. Martínez-Alonso, B.; Pabón, N. S. T.; Fernández-Bachiller, M. I.; Durán, G. T.; Crespo, R. G.; Torrado-Salmerón, C. F.; Sánchez, A. J.; Fernández, M. Á. P. Physicochemical and pharmacotechnical characterization of Prussian blue for future Prussian blue oral dosage forms formulation. *Heliyon* **2024**, *10*, e24284.
  52. Sánchez-Fernández, J. A.; Presbítero-Espinosa, G.; Peña-Parás, L.; Pizaña, E. I. R.; Galván, K. P. V.; Vopálenský, M.; Kumpová, I.; Elizalde-Herrera, L. E. Characterization of Sodium Alginate Hydrogels Reinforced with Nanoparticles of Hydroxyapatite for Biomedical Applications. *Polymers* **2021**, *13*, 2927.
  53. Mchich, Z.; Aziz, K.; Kjidaa, B.; Saffaj, N.; Saffaj, T.; Mamouni, R. Eco-Friendly Engineering of Micro Composite-Based Hydroxyapatite Bio Crystal and Polyaniline for High Removal of OG Dye from Wastewater: Adsorption Mechanism and RSM@BBD Optimization. *Environmental Research* **2024**, *257*, 119289.
  54. Kim, H.; Wi, H.; Kang, S.; Yoon, S.; Bae, S.; Hwang, Y. Prussian Blue Immobilized Cellulosic Filter for the Removal of Aqueous Cesium. *Sci. Total Environ.* **2019**, *670*, 779-788.
  55. Cho, E.; Kim, J.; Park, C. W.; Lee, K. W.; Lee, T. S. Chemically Bound Prussian Blue in Sodium Alginate Hydrogel for Enhanced Removal of Cs Ions. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *360*, 243-249.
  56. Ishizaki, M.; Akiba, S.; Ohtani, A.; Hoshi, Y.; Ono, K.; Matsuba, M.; Togashi, T.; Kanazuka, K.; Sakamoto, M.; Takahashi, A.; Kawamoto, T.; Tanaka, H.; Watanabe, M.; Arisaka, M.; Nankawad, T.; Kurihara, M. Proton-Exchange Mechanism of Specific Cs<sup>+</sup> Adsorption via Lattice Defect Sites of Prussian Blue Filled with Coordination and Crystallization Water Molecules. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16049-16055.
  57. Googerdchian, F.; Moheb, A.; Emadi, R. Lead Sorption Properties of Nanohydroxyapatite-Alginate Composite Adsorbents. *Chem. Eng. J.* **2012**, *200*, 471-479.
  58. Mavropoulos, E.; Rocha-Leão, M. H.; da Rocha, N. C. C.; Prado da Silva, M. H.; Rossi, A. M. Hydroxyapatite-Alginate Composite for Lead Removal in Artificial Gastric Fluid. *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 3371-3377.
  59. Lei, Y.; Chen, W.; Lu, B.; Ke, Q. F.; Guo, Y. P. Bioinspired Fabrication and Lead Adsorption Property of Nano-Hydroxyapatite/Chitosan Porous Materials. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 98783-98795.

**출판자 공지사항:** 한국고분자학회에 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.