

프러시안 블루 유사체의 합성 및 $MnFe_2O_4$ 의 자성과 흡착 특성

이혜인 · 강국현 · 이동규[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2016년 2월 23일 접수; 2016년 3월 14일 수정; 2016년 3월 15일 채택)

Synthesis of Prussian Blue Analogue and Magnetic and Adsorption Characteristics of $MnFe_2O_4$

Hye-In Lee · Kuk-Hyoun Kang · Dong-Kyu Lee[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University,
Cheongju-si, 28644, Korea

(Received February 23, 2016; Revised March 14, 2016; Accepted March 15, 2016)

요약 : 프러시안 블루 유사체(Prussian Blue Analogue : PBA)는 3차원 구조와 기공을 갖는 금속-유기골격체이며, 유기 리간드의 종류에 따라 다양한 구조를 갖는다. PBA는 바이오센서, 광학, 촉매, 수소 저장 장치 등의 분야에서 주목 받고 있으며 화학적 안정성을 가진 환경 친화적인 물질이다. 또한 다양한 크기의 미세기공을 조정할 수 있어 흡착분야에서 많이 활용되고 있다. 본 연구는 수열합성법을 이용하여 금속유기골격체인 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 를 합성하였다. 전구체로 $K_4[Fe(CN)_6]$ 와 $MnCl_2$ 를 사용하였고, 합성된 물질은 소성하여 망간철산화물을 생성하였다. 실험 변수로 전구용액의 pH, 전구체의 몰농도, 반응 시간을 조절하여 입자의 크기와 형태에 대한 영향을 확인하였다. 합성된 다공체는 XRD, SEM, FT-IR, UV-Vis, TG/DTA에 의해 분석하였고, 여러 염료에 대한 흡착 특성을 평가하였다.

Abstract : The Prussian Blue Analogue(PBA) has three dimensional structure and the metal - organic framework material, and it has a variety configurations depending on the type of organic ligands. PBA has been receiving an attention in the fields of biosensors, optical, catalytic, and hydrogen storage device. Also, it is an environmental friendly substance with a chemical stability. In addition, PBA is widely used in the filed of adsorption art since we can adjust the size of the fine pores. In this study, we synthesized $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$, an organometallic framework chains by using a hydrothermal synthesis method. We used $K_4[Fe(CN)_6]$ and $MnCl_2$ as precursors. We also produced a manganese iron oxide, by baking the synthesized material. The effect of the size and shape of the particles was examined by controlling pH of the precursor solution, the molar concentration of the precursor, and reaction time as the experimental variables. Synthesized absorbent was analyzed by XRD, SEM, FT-IR, UV-Vis, and TG / DTA to evaluate the adsorption properties of several dyes.

Keywords : Adsorption, Prussian blue analogues, Metal organic frameworks, Manganese Ferrite

[†]Corresponding author (E-mail: dklee@chungbuk.ac.kr)

1. 서론

입자 내 기공을 갖는 나노결정 물질들은 지난 수십 년 동안 주요 연구 분야로 떠오르고 있다. 이 물질들은 촉매, 흡착제, 전자, 보건, 반도체, 식품, 세제 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 최근 기공을 갖는 물질들 중에서 금속 유기물 골격(Metal Organic Framework: MOF)은 가장 주목을 받고 있는 물질이다[1]. MOF란 전이금속이온이 유기리간드 사이에 배위결합을 형성하면서 결정격자를 형성하는 물질이다. 장점으로는 표면적과 기공 부피가 크다는 점 이외에도 합성 후 MOF의 화학적 특성들을 세밀하게 조절함으로써 우리가 원하는 분자를 설계할 수 있다[2,3]. MOF 구조에 대한 연구결과는 1989년 University of Melbourne의 R. Robson 등이 3-D 구조로 무한히 연결된 폴리머 골격을 발표하였다. 이 후, 1995년 미국 과학자인 Omar. M. Yaghi가 가역적 흡착 특성을 갖는 금속-유기물 층이 번갈아 적층된 구조들에 'Metal Organic Frameworks'라는 용어로 명명했다. Yaghi는 1999년에 MOF-5를 합성하였고, 같은 해 Stephen Chui 등이 HKUST-1을 합성하였는데, 이 두 물질은 가장 대표적인 MOF들이다[4-6].

프러시안 블루 유사체는 프러시안 블루의 기본 구조인 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 의 두 개의 철 원자 위치에 코발트, 아연, 망간, 루비듐, 니켈, 크롬, 구리 등의 원소들로 치환하는 다양한 물질의 합성이 제시된다[7]. 금속유기골격체의 결정성장속도는 핵형성 속도에 비해 상대적으로 빠른 것으로 알려져 있다. 따라서 금속유기골격체의 결정성장속도를 조절하기 위해 질산, 염산, 불산 등의 산을 사용하였다. 불산을 사용하는 공정은 테프론 이외의 반응기를 사용하는데 제한이 있고, 불산이 포함된 반응물에서는 금속이온과 불소이온 간의 강한 결합특성으로 인하여 상대적으로 핵형성 속도가 늦어 결정 크기가 작은 나노입자를 얻을 수 없었다. 따라서 불산 이외의 산으로 pH를 산성영역에서 결정성장속도를 조절할 수 있다[8]. 또한, PBA의 합성에 사용되는 첨가제로는 PVP, PDDA, CTAB와 같은 분산제 또는 형상 조절제를 이용하여 입자의 형상과 크기를 조절하는 연구가 진행되고 있다[9]. pH, 반응시간, 농도, 반응온도를 변수로 하여 입자의 특성을 제어할 수 있다[10]. PBA는 변수에 의해 입자의 형상을 조절할 수 있고, 미세기공의 크기를 제어하여 비표

면적을 조절할 수 있다[11].

프러시안 블루를 합성하기 위한 방법으로는 마이크로파, 초음파, Autoclave 장치 등을 이용하는 수열합성법이 제시되고 있다[12]. 이 합성법은 액상법으로 고온·고압의 조건 하에서 물 또는 수용액에서 물질을 합성하는 방법이다. 수열합성법은 전구체를 물 또는 수용액에 고르게 분산시켜 승온·승압하여 결정성을 높이는 방법이다[13]. 다른 방법들에 비해 금속염 수용액의 온도, 압력, 농도 및 pH 등의 조건들을 제어하여 변수의 조절이 용이한 이점을 갖고 있다[14].

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 프러시안 블루 유사체인 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 를 합성하였다. 전구체로 황혈염과 염화망간을 사용하여 입자를 제조하였고, 제조한 입자는 500°C로 열처리하여 망간철산화물로 제조하였다. 결정성장속도를 조절하기 위해 염산으로 pH를 산성영역으로 조절하였다. 또한 입자를 분산시키기 위해 PVP를 첨가하였으며, 망간철산화물의 유기염료 흡착특성을 확인하였다.

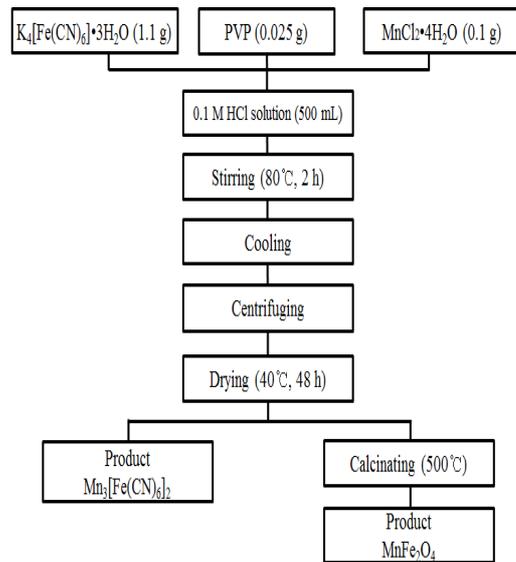
2. 실험

2.1 실험 재료 및 방법

실험에서 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 를 합성하기 위해 사용한 시약은 다음과 같다. 철의 전구체로 황혈염 삼수화물($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, 99%, DC chemical Co.,Ltd., Korea)과 망간의 공급원으로 염화망간 사수화물($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 99%, Junsei, Japan)을 사용하였고 분산제로는 폴리비닐피롤리돈($(C_6H_9NO)_n$, K-30, \bar{M}_w 40,000, Junsei chemical Co., Ltd.,Japan)을 이용하였다. pH 조절제로는 염산(HCl, 35-37%, Samchun chemical Co., Ltd., Korea), 용매로 증류수, 수세에는 에탄올을 사용하였다. 유기염료 흡착 특성을 확인하기 위해 콩고레드($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, 95%, ACROS ORGANICS, USA)와 메틸렌블루($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, 95%, ACROS ORGANICS, USA), m-크레졸퍼플($C_{21}H_{18}O_5S$, 90%, LANCASTER, EUROPE)을 이용하였다.

본 논문의 실험 조건과 방법을 Scheme 1에 도식화하여 나타내었다. $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 의 합성방법으로는 먼저 전구체인 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 분산제인 PVP를 증류수에 용해시킨다. 염산을 이용하여 전구 용액을 산성으로

맞추고 일정시간동안 80°C 온도조건하에서 2시간 동안 교반시킨다. 반응이 진행됨에 따라 초기용액의 색깔이 파란색으로 변색되므로 반응 여부를 확인 할 수 있다. 반응이 완료되면 안정화시키기 위해 상온에서 24시간 냉각시킨 후, 원심분리 한다. 얻어진 고체 생성물은 48시간, 40°C 에서 건조시킨다. 최적조건으로 합성한 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 를 500°C 의 소성 범위에서 4시간의 열처리 과정을 통해 $MnFe_2O_4$ 로 제조하였다.



Scheme 1. Synthesis procedure of $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ and $MnFe_2O_4$.

2.2 분석

합성한 생성물의 특성분석은 다음과 같은 기기 분석을 통해 진행하였다. 형상을 확인하기 위해 전계방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, LEO-1530FE, Hitachi Co., Germany)을 사용하였다. 합성된 물질의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, D8 Discover Bruker AXS, Germany)를 이용하였다. 푸리에 적외선 분광기(FT-IR, Nicolet 6700, ThermoFisher Scientific, Germany)로 생성물의 작용기를 확인하였다. 반응시간의 종료 여부를 확인하기 위해 자외선 가시광선 분광기(UV-Vis Spectrophotometer, S-3100, Scinco Co., Ltd., Korea)를 사용했다. 또한 열 중량 분석기(TG/DTA, SDT2960, TA Instruments, USA)로 생성물의 열 특성을 확인하였다. 합성된 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 는 소성을 통해

$MnFe_2O_4$ 를 생성하였고, 생성된 $MnFe_2O_4$ 의 흡착 특성을 평가하기 위해 세 가지의 유기염료를 사용하여, 시간에 따라 염료가 흡착되는 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전구체의 조성비에 따른 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 의 결정성

전구체의 조성 몰비에 따른 결정성을 확인하기 위해 합성한 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 제조한 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 의 기존 피크는 참고문헌을 통해 확인이 가능하며, 피크 위치가 일치하였다[15]. 또한 면심입방격자(FCC)구조를 갖는 X-ray 회절 특성을 보인다. 가장 큰 강도를 보이는 18° 에서 나타나는 주피크는 [200] 방향으로 균일하게 성장한다. 전구체의 조성 몰비 중 망간의 몰비가 증가함에 따라 주피크의 강도가 감소됨을 확인 할 수 있다. 결과를 통해 망간 도입기의 양이 증가하면 결정성이 감소하는 것을 유추할 수 있다. 또한 Mn과 Fe의 몰비가 0.2:1 일 때 가장 주피크의 강도가 가장 강한 것으로 보아 결정성이 가장 우수한 것을 알 수 있다.

3.2 반응시간에 따른 입자형성

반응시간에 따른 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 입자의 생성 여부를 확인하기 위해 UV-Vis 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 반응이 진행됨에 따라 반응용액을 채취하여 확인한 결과 사진이다. 시각적으로 반응이 진행됨에 따라 용액이 점차 파란색으로 변색되는 과정을 볼 수 있다. 반응시간에 따른 용액의 흡광도를 측정하여 Fig. 2의 (b)에 나타내었다. 가열 반응이 시작되기 전에 가시광선 파장 범위 내에서 흡수 피크가 관찰되지 않음을 볼 수 있다. 가열반응이 시작되고 10분이 경과하였을 때 가시광선 영역 중 푸른색 파장을 나타내는 파장범위인 455 nm범위에서 흡수가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이후, 반응시간이 90분에 도달하면서 반응이 완료 될 때까지 반응 용액의 흡수 피크의 위치는 450 nm범위에 수렴하는 형태를 갖는다. 이로 보아 가열 후 90분이 경과하면 대부분의 반응이 완료된다는 것을 알 수 있다.

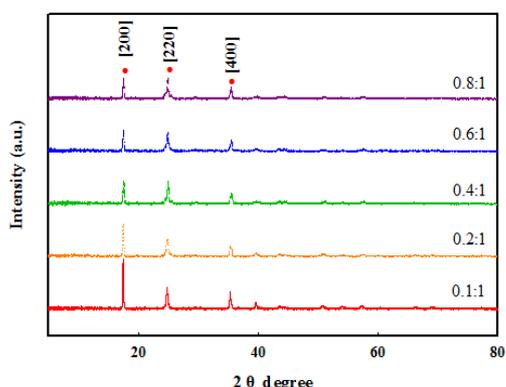


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ by different Mn:Fe molar ratio.

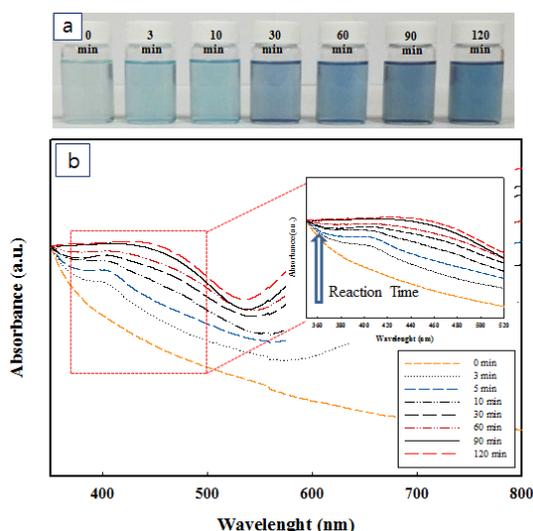


Fig. 2. UV-vis spectra of particle formation process according to reaction time (a) photo image of reaction solution, (b) UV-Vis spectra.

3.3 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 의 형상

전구체인 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 각각 0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1로 하여 합성한 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 의 SEM 형상을 Figure 3에 나타내었다. Mn과 Co의 몰비가 0.8:1인 (a)에서는 부분적으로 응집된 현상이 나타났고, 입자의 직경은 80 ~ 100 nm 정도 크기의 입자를 확인할 수 있다. Mn:Co가 0.6:1인 (b)에서는 평균 직경이 약 100 ~ 120 nm로 (a)보다 크기가 증가한 것을 확인할 수 있고, 입자간의 거리가 좁

은 것을 볼 수 있다. Mn:Co가 0.4:1인 (c)에서는 비교적 크기가 큰 Куб형태의 입자가 형성된 것을 볼 수 있다. 입자 직경은 약 100 ~ 200 nm로 다양한 것을 볼 수 있다. Mn:Co가 0.2:1인 (d)에서는 최대 입자의 직경이 300 nm로 (c)보다 크기가 큰 입자가 생성됨을 관찰 할 수 있다. Mn:Fe의 몰비에서 망간의 성분비가 감소될수록 입자의 크기가 점점 커지는 것을 볼 수 있으며, 정방향으로 성장하는 입자가 많아짐을 확인할 수 있다.

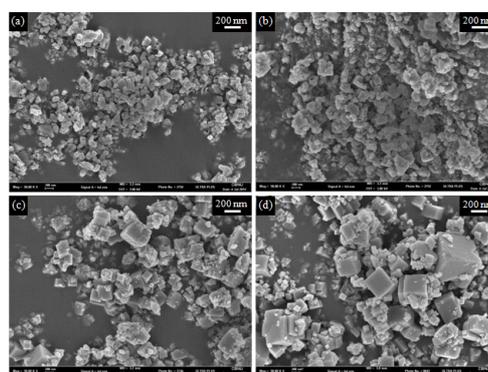


Fig. 3. SEM images of $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ synthesized by different Mn : Fe ratio (a) 0.8:1, (b) 0.6:1, (c) 0.4:1, (d) 0.2:1.

3.4 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 의 열특성

Mn:Fe의 성분 몰비가 0.2:1, 반응시간 2시간의 조건으로 합성한 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 의 TG/DTA 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 샘플은 950°C까지 열처리를 해주었고, 측정 결과 TG/DTA 곡선에서 3개의 피크가 나타났다. 첫 번째 피크인 상온 ~ 172°C까지 나타난 손실은 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 의 표면이나 결정 내에 결합된 H_2O 의 증발에 기인한 것으로 10.61%의 질량감소가 나타났다. 또한, 이 구간에서 나타난 DTA의 피크를 통해 이 구간에서 일어나는 반응이 흡열과정이라는 것을 알 수 있다. 두 번째 피크인 300 ~ 320°C에서는 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 내의 시아노기의 기화에 기인한 23.1%의 질량 감소가 나타났다. 이때 DTA 피크를 통해 300 ~ 320°C 온도에서 일어나는 반응이 발열반응임을 알 수 있다. 세 번째 피크인 600 ~ 680°C까지의 온도 변화에서는 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 가 완전히 산화되어 금속산화물 형태인 MnFe_2O_4 로 바뀌면서 12.44%

의 질량감소가 나타났다. 또한 이 과정에서 나타난 DTA 피크를 통해 이 구간에서 일어나는 반응이 흡열과정임을 알 수 있다.

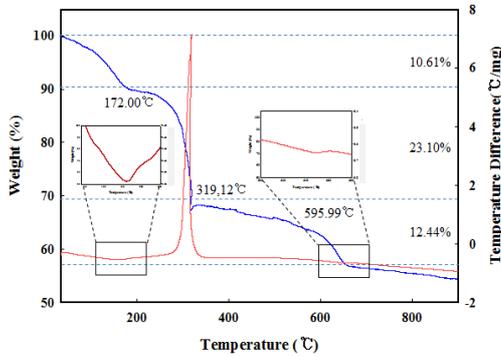


Fig. 4. TG/DTA curves of $Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$.

3.5 $MnFe_2O_4$ 의 결정성

최적조건으로 합성한 생성물을 500°C에서 소성한 샘플의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 제조된 $MnFe_2O_4$ 는 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) 평면에 해당하는 피크로써 JCPDS card NO. 73-1964와 같음을 확인 하였다. 결정구조를 분석한 결과 큐빅 스피넬 구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 샘플의 모든 회절 피크는 격자상수 $a = 8.52 \text{ \AA}$ 를 갖으며 $Fd\bar{3}m$ 의 공간군을 이루는 것을 확인하였다[16,17]. 샘플의 작은 결정성에 기인한 브로드한 피크를 볼 수 있으며, 이것은 열처리 과정 중 시아노기의 기화에 인한 내부 공극에 기인한 것이다.

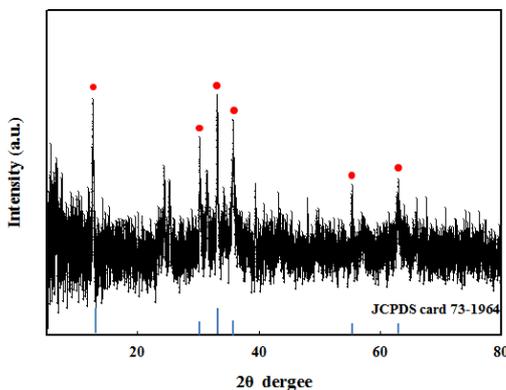


Fig. 5. XRD pattern of $MnFe_2O_4$.

3.6 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 와 $MnFe_2O_4$ 의 작용기 확인

최적조건으로 합성한 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 의 소성 전과 후의 FT-IR 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

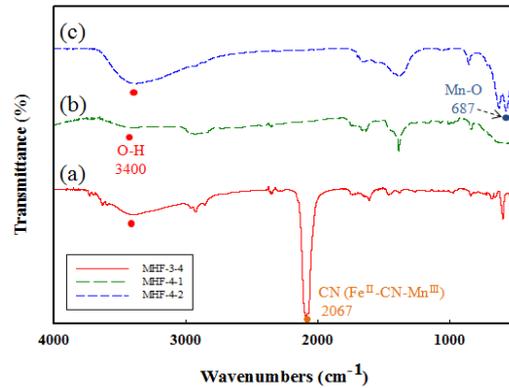


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ and $MnFe_2O_4$ synthesized by different calcination temperature (b) 500°C, (c) 800°C.

(a)는 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 의 소성 전의 FT-IR 측정 결과이다. 3400 cm^{-1} 부근에서 폭이 넓은 피크가 검출되는 것으로 보아 표면과 결정 속에 포함된 물에 의한 피크가 측정된 것을 알 수 있다. 또한 2067 cm^{-1} 의 강한 피크는 시아노기의 신축에 의한 피크이다. 합성한 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 를 500°C로 소성한 (b)와 800°C에서 소성한 (c)의 결과에서는 소성을 통해 시아노기가 기화됐기 때문에 이에 따른 흡수피크가 나타나지 않았다. 또한 (b)와 (c)의 687 cm^{-1} 부근에 나타나는 피크는 Mn-O의 결합에 기인한 것이다. 작용기의 확인으로 인해 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 이 소성을 통해 망간철산화물로 열분해 된 것을 알 수 있다.

3.7 $MnFe_2O_4$ 의 자성특성

500°C와 800°C의 조건으로 소성한 $MnFe_2O_4$ 의 자성특성을 Fig. 7에 나타내었다. 500°C에서 소성한 $MnFe_2O_4$ 는 (a)에 나타내었고, 800°C에서 소성한 $MnFe_2O_4$ 는 (b)에 나타내었다. 소성한 물질은 20 mL의 증류수에 각각 0.005 g을 넣고 3분간 초음파를 처리해 주어 물에 분산시킨다. 이후

자석을 붙여 시간 경과에 따른 변화를 관찰하였다. (a) 사진에서는 생성물이 시간이 지남에 따라 자석 쪽으로 붙는 것을 확인 할 수 있다. (b)의 사진에서는 시간이 지나도 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 500°C에서 소성한 MnFe₂O₄는 자성을 가지며, 800°C에서 소성한 MnFe₂O₄는 자성을 나타내지 않는 것을 알 수 있다. 금속이온은 자기 모멘트를 가지는데 500°C에서 소성한 MnFe₂O₄는 결정 중의 격자점에 있는 스핀이 상호 반평행으로 정렬되어, 각각의 자성의 차이만큼 자화되어 자성을 나타냈다. 소성 온도에 따라 물질 내부에 생기는 공극이 달라지게 되는데 내부의 공극 및 결정립의 형태에 따라 자기적 특성이 달라질 수 있다. 800°C에서 소성한 MnFe₂O₄에 생기는 공극은 결정립 간을 이격시켜 반자계 효과를 일으킨 것으로 유추 할 수 있다[18].

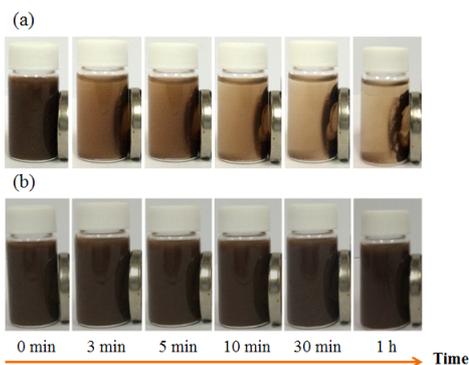


Fig. 7. Images of manganese iron oxide's magnetic property compared with calcination temperature (a) 500°C, (b) 800°C.

3.8 MnFe₂O₄의 염료 흡착특성

시간에 따른 흡광도를 가시광선 분광기로 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 흡착 특성을 평가하기 위해 세 가지 염료를 사용하였으며, (a)는 Congo red, (b)는 Methylene blue, (c)는 m-Cresol purple 용액 내에서 측정하였다. (a)의 UV-vis 측정 그래프를 보면 콩고레드는 350, 500 nm 파장부분에서 흡수 스펙트럼이 관찰되었다. (b)의 메틸렌블루는 660 nm 부근, (c)의 m-크레졸퍼플은 440 nm 파장범위에서 흡수 스펙트럼을 확인할 수 있다. 3개의 염료 용액 각각에 MnFe₂O₄를 넣어준 뒤 시간이 지남에 따라 측정된 흡수 파장

의 강도가 점차 감소한 것을 볼 수 있다.

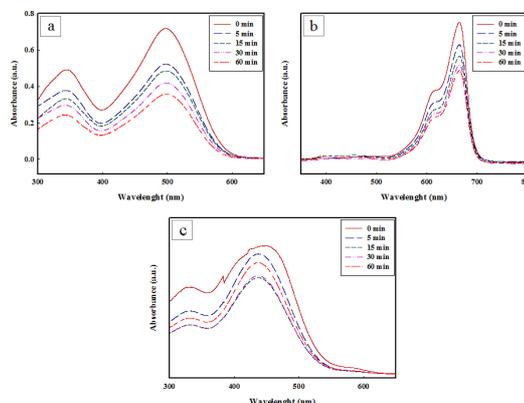


Fig. 8. UV-vis spectra of dyes (a) congo red, (b) methylene blue, (c) m-cresol purple.

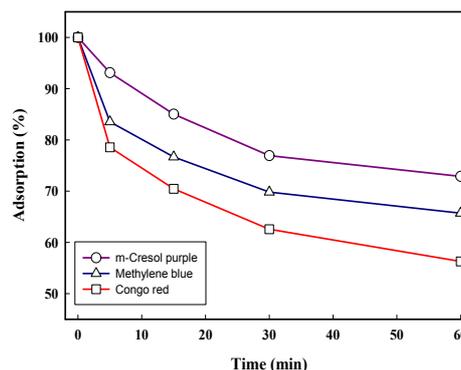


Fig. 9. Adsorption percentage of dyes solutions after being treated by MnFe₂O₄ at different time.

Fig. 8에서 측정된 흡광도 값과 염료들의 검량선을 이용하여 염료에 대한 흡착률을 계산하여 Fig. 9에 나타내었다. MnFe₂O₄는 m-크레졸퍼플을 약 27% 흡착하였으며, 메틸렌블루를 약 35% 흡착하였다. 상대적으로 분자량이 큰 콩고레드는 약 43%의 흡착률을 나타냈으며 세 개의 염료 중 가장 효율적으로 흡착함을 확인하였다. MnFe₂O₄는 표면 및 입자 내 공극으로 인해 염료에 대해 흡착 특성을 가짐을 확인할 수 있으며 선택적 흡착이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

수열합성법을 이용하여 프러시안 블루 유사체인 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ 를 합성하였다. 합성한 생성물을 분석기기를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최적 조건의 $Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ 은 $MnCl_2 : K_4[Fe(CN)_6] = 0.2:1$, PVP 0.025 g, 반응시간 2 h, 반응온도 $80^\circ C$ 조건으로 산성영역에서 합성되었다.
2. 반응시간은 UV-vis 측정 결과 30분이 되면 입자가 생성되어 특정 파장에 수렴하며, 2시간에 도달하면 반응이 완료되었다.
3. 소성 온도 $500^\circ C$ 에서 제조한 $MnFe_2O_4$ 는 자성특성을 나타냈고, $800^\circ C$ 에서는 자성 특성이 사라지는 것을 확인하였다.
4. $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ 를 소성한 $MnFe_2O_4$ 의 흡착특성을 평가하기 위해 세 가지 염료를 이용하였으며 최대 43%의 흡착률을 나타냈다.

References

1. Lin H., Ping Z., Qianwang C., Jiyang M., "Prussian Blue Analogue $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ porous nanocubes :large-scale synthesis and their CO_2 storage properties", *Dalton. T.*, **40**, 5557-5562 (2011).
2. Yaghi M., Michael O., Nathan W., Hee Chae K., "Reticular synthesis and the design of new materials", *Cah. Rev. The.*, **423**, 705-714 (2003).
3. Sittichai N., Jeffrey T., Christopher M., Bradley B., "Adsorption Properties of Hydrogen and Carbon Dioxide in Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$, M = Co, Zn", *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 1055-1060 (2007).
4. Yaghi O., Hai Lian L., Eddaoudi M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
5. Robson R., Hoskins B., "Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments", *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5962-5964 (1989).
6. Stephen C., Samuel L., Jonathan C., Guy O., Ian W., "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ ", *Science*, **283**, 1148-1150 (1999).
7. Steven C., Jeffrey R., "Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6506-6507 (2005).
8. Gearard fea R., Christian S., Franck M., "Crystallized Frameworks with Giant Pores: Are There Limits to the Possible?", *Accounts. Chem. Res.*, **38**, 217-225 (2005).
9. Takashi U., Masaaki O., Susumu K., "Size and Surface Effects of Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymers", *Inorg. Chem.*, **543**, 7339-7345 (2004).
10. Ming H., Nagy L., Torad K., Ya Dong C., Kevin C., Yusuke Yamauchi W., "Size and shape-controlled synthesis of Prussian Blue nanoparticles by a polyvinyl pyrrolidone-assisted crystallization process", *Cryst. Eng.*, **14**, 3387-3396 (2012).
11. Walton K., Snurr R., "Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8552-8556 (2007).
12. Enamul H., Nazmul Abedin K., Jung Hwa P., Sung Hwa J. "Synthesis of a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study", *J. Chem. Eur.*, **16**, 1046-1052 (2009).
13. Byrappa K., Adschiri T., "Hydrothermal technology for nanotechnology", *Prog. Cryst. Growth. Ch.*, **53**, 117-166 (2007).
14. Fumiyuki S., Ryosuke F., Takashi K., Yusuke O., "Preparation of Monodisperse Cobalt

- It(II) Hexacyanoferrate(III) Nanoparticles Using Cobalt Ions Released from a Citrate Complex”, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3394–3399 (2012).
15. Banalata S., Sumanta Kumar S., Suryakanta N., Dibakar D., Panchanan P., “Fabrication of magnetic mesoporous manganese ferrite nanocomposites as efficient catalyst for degradation of dye pollutants”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2**, 1367–1374 (2012).
 16. Jun W., Qianwang C., Binyang H., Zhenmeng P., “Synthesis and Magnetic Properties of Single-Crystals of $MnFe_2O_4$ Nanorods”, *EUR. J. INORG. CHEM.*, **2004**, 1165–1168 (2004).
 17. Gherca D., Puia A., Nicab V., Caltunb O., Cornei N., “Eco-environmental synthesis and characterization of nanophase powders of Co, Mg, Mn and Ni ferrites”, *CERAM. INT.*, **40**, 9599–9607 (2014).
 18. Zhongli W., Xiaojuan L., Minfeng L., Ping C., Yao L., Xianfeng Z., Jian M., “Preparation of One-Dimensional $CoFe_2O_4$ Nanostructures and Their Magnetic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 15171–15175 (2008).