



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월06일  
(11) 등록번호 10-2287927  
(24) 등록일자 2021년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 37/08 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)  
B01J 23/889 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)  
B01J 35/06 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)  
D01D 5/00 (2006.01) D01F 9/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
B01J 37/084 (2013.01)  
B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0015711

(22) 출원일자 2020년02월10일

심사청구일자 2020년02월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR101947308 B1\*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

황정호

서울특별시 강남구 도곡로13길 19, 102동 901호(역삼동, 역삼동 롯데캐슬 노블)

강상모

경기도 성남시 분당구 구미로144번길 8, 901동 101호(구미동, 무지개마을동아아파트)

김형래

서울특별시 양천구 목동서로 100, 303동 1204호(목동, 목동신시가시아파트3단지)

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 9 항

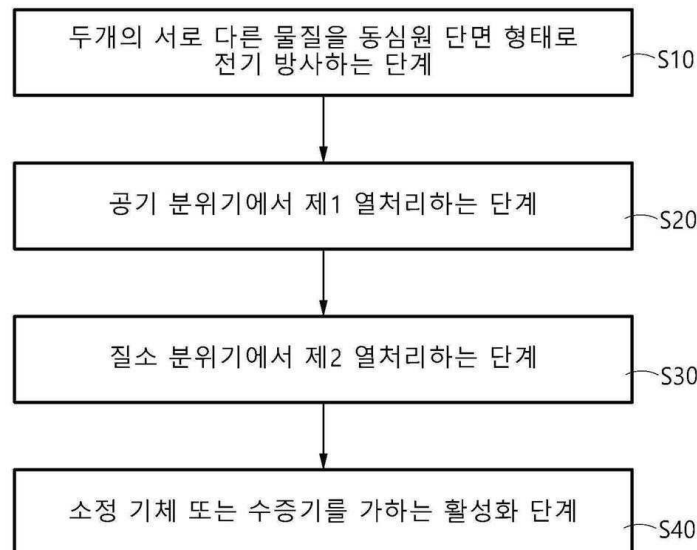
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 폐옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성화탄소 나노섬유 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수질 정화에 사용되는 폐옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성화탄소 나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 제조방법은 수질 정화에 활용되는 폐옥시모노설페이트를 높은 효율로 활성화하여, 오염수를 빠르게 정화시킬 수 있는 중공형 활성화탄소 나노섬유를 쉽게 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 23/8892* (2013.01)  
*B01J 35/023* (2013.01)  
*B01J 35/026* (2013.01)  
*B01J 35/06* (2013.01)  
*B01J 37/0205* (2013.01)  
*C02F 1/283* (2013.01)  
*C02F 1/725* (2013.01)  
*D01D 5/003* (2013.01)  
*D01F 9/22* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

Chemical Engineering Journal, 2020, Vol. 379,  
122315, pp.1-13  
Journal of Hazardous Materials, 2015, Vol.  
296, No. 15, pp. 128-137  
CN110548519 A  
CN108786814 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

내측에는 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트와 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA: polymethyl methacrylate)를 포함하는 물질이 배치되고, 외측에는 퍼옥시아세틸 나이트레이트(PAN: peroxyacetyl nitrate)를 포함하는 물질이 배치되도록 두 개의 서로 다른 물질을 동심원 단면 형태로 전기 방사하는 단계;

상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체를 제1 기설정된 온도까지 공기 분위기에서 제1 열처리하는 단계;

상기 제1 열처리된 구조체를 제2 기설정된 온도까지 질소 분위기에서 제2 열처리하는 단계; 및

상기 제2 열처리된 구조체를 소정 기체 또는 수증기를 가하는 활성화 단계;를 포함하고,

내측에 중공이 형성되는 튜브 형상으로 형성되는 탄소 재질의 몸체로 형성되고, 상기 몸체에는 다수의 미세 기공이 형성되며, 상기 중공 및 상기 미세 기공의 적어도 어느 하나에는  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  가 분포하는, 중공 활성 탄소 나노섬유 형태의 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 열처리 단계에서는 상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체의 온도가  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  비율로 높아지도록 상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체를 가열하는, 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 기설정된 온도는  $250^\circ\text{C}$ 인, 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 열처리하는 단계에서는 상기 제1 열처리된 구조체의 온도가  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  비율로 높아지도록 상기 제1 열처리된 구조체를 가열하는, 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 기설정된 온도는  $900^\circ\text{C}$ 인, 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활성화 단계에서 가해지는 소정의 기체는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는, 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 퍼옥시모노설페이트는  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 인 것을 특징으로 하는, 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트 (Peroxymonosulfate, PMS) 활성화제의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 수질 정화용 퍼옥시모노설페이트 활성화제.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

오염수에 퍼옥시모노설페이트 및 제 8 항의 퍼옥시모노설페이트 활성화제를 첨가하는 단계를 포함하는 수질 오염의 정화방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수질 정화에 사용되는 퍼옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 강, 호수, 하천, 상하수도 등의 취수원에 오염물질이 유입되어 수질오염이 발생하는 경우 막대한 재산피해는 물론 인명피해까지 발생할 수 있다. 나날이 심화 되는 환경 오염문제에 관한 인식이 확산되면서, 강, 호수, 하천, 상하수도 등의 수질오염을 해결하려는 많은 노력이 계속되고 있다.

[0003] 특히, 최근에 개발되고 있는 설페이트 라디칼 기반의 고도산화기술(Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes; SR-AOPs)은, 수중에서 퍼옥시모노설페이트(peroxymonosulfate; PMS)를 쉽게 분해하여 설페이트 라디칼( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ )과 같은 강력한 산화력을 갖는 활성산화종(Reactive Oxygen Species; ROS)을 생산하여 수중 유기오염 물질을 빠르게 분해할 수 있는 수질 정화 기술이다. 전통적인 퍼옥시모노설페이트 활성화 기술로는 주로 금속 (Metal), 열(Heating), 자외선(UV light), 염기(Base condition), 유기화합물(Organic compound) 등을 사용하는 것이 알려져 있다.

[0004] 그러나, 기존에 알려진 고도산화기술은 pH 범위에 활성이 제한되고, 비용이 과다하게 소비되며, 다량의 슬러지 (sludge)가 발생하는 등의 단점이 있어, 현장 적용에 어려움이 있는 실정이다.

[0005] 한편, 오염물질 정화기술로써 코발트 기반의 코발트/퍼옥시모노설페이트(Cobalt/peroxymonosulfate) 시스템이 알려진바 있으나(조정환, Cobalt/peroxymonosulfate system을 이용한 TPH 오염토양 처리에 관한 연구, 한양대학교 대학원, 2009. 02.), 코발트 기반의 불균일계 촉매(Heterogeneous catalyst)를 이용한 퍼옥시모노설페이트 활성화 기술은, 반응생성물인 코발트 이온이 수중에 용해되어 2차 오염을 유발하는 문제점이 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 하나의 목적은 퍼옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 하나의 목적은 상기 제조방법에 따라 제조된 퍼옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유(hollow activated carbon nanofiber; HACNF)를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은 퍼옥시모노설페이트와 상기 중공 활성탄소 나노섬유를 이용하여 수질 오염을 정화하는 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여,

- [0010] 본 발명은 내측에는 적어도 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트 중 어느 하나 이상과 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate; PMMA)를 포함하는 물질이 배치되고, 외측에는 퍼옥시아세틸 나이트레이트( peroxyacetyl nitrate; PAN)를 포함하는 물질이 배치되도록 두 개의 서로 다른 물질을 동심원 단면 형태로 전기 방사하는 단계; 상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체를 제1 기설정된 온도까지 공기 분위기에서 제1 열처리하는 단계; 상기 제1 열처리된 구조체를 제2 기설정된 온도까지 질소 분위기에서 제2 열처리하는 단계; 및 상기 제2 열처리된 구조체를 소정 기체 또는 수증기를 가하는 활성화 단계;를 포함하는 퍼옥시모노설페이트(Peroxymonosulfate; PMS) 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유 제조방법을 제공한다.
- [0011] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 제1 열처리 단계에서는 상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체의 온도가 1℃/min 비율로 높아지도록 상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체를 가열할 수 있다.
- [0012] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 제1 기설정된 온도는 250℃일 수 있다.
- [0013] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 제2 열처리하는 단계에서는 상기 제1 열처리된 구조체의 온도가 3℃/min 비율로 높아지도록 상기 제1 열처리된 구조체를 가열할 수 있다.
- [0014] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 제2 기설정된 온도는 900℃인일 수 있다.
- [0015] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 활성화 단계에서 가해지는 소정의 기체는 이산화탄소일 수 있다.
- [0016] 또 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 퍼옥시모노설페이트는  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 일 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조되는 퍼옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 내측에 중공이 형성되는 튜브 형상으로 형성되는 탄소 재질의 몸체로 형성되고, 상기 몸체에는 다수의 미세 기공이 형성되며, 상기 중공 및 상기 미세 기공의 적어도 어느 하나에는  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 가 분포하고, 상기  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 에서 x는 1 내지 3인 퍼옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 오염수에 퍼옥시모노설페이트 및 상기 퍼옥시모노설페이트 활성화용 중공 활성탄소 나노섬유를 첨가하는 단계를 포함하는 수질 오염의 정화방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0020] 본 발명의 제조방법은 수질 정화에 활용되는 퍼옥시모노설페이트를 높은 효율로 활성화하여, 오염수를 빠르게 정화시킬 수 있는 중공형 활성탄소 나노섬유를 쉽게 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 중공형 활성탄소 나노섬유 제조방법에 대한 블록도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 중공형 활성탄소 나노섬유의 형성과정을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 중공 활성탄소 나노섬유의 PMS 활성화 메커니즘을 도시한 것이다.
- 도 4는 반응 시간에 따른 각 시험 샘플의 PMS 활성화 성능을 비교한 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 중공 활성탄소 나노섬유와 PMS를 이용( $(\text{PMS}/\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4/\text{HACNF})$ )하여 RhB의 감소 정도를 측정한 UV-vis 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다.
- 도 6은 온도에 따른 RhB 분해속도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 PMS의 농도 증가에 따른 RhB 분해속도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF의 농도에 따른 RhB의 분해속도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 pH 값에 따른 RhB 분해에 대한 초기 용액 pH의 효과 실험 결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 실시예에서 제시되는 특정한 구조 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예를 설명

하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있다. 또한 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경물, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0025] **실시예 1: 중공형 활성탄소 나노섬유의 제조**

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 중공형 활성탄소 나노섬유 제조방법에 대한 블록도를 나타낸 것이다.

[0027] 중공형 활성탄소 나노섬유는 동축 전기 방사를 이용하여, 두 개의 서로 다른 물질을 동심원 단면의 형태로 전기 방사하여 제조된다.

[0028] 본 발명에 의한 퍼옥시모노설페이트를 활성화시키는 중공형 활성탄소 나노섬유를 제조하기 위한 방법은, 내측에는 적어도 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트 중 어느 하나 이상과 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA: polymethyl methacrylate)를 포함하는 물질이 배치되고, 외측에는 퍼옥시아세틸 나이트레이트(PAN: peroxyacetyl nitrate)를 포함하는 물질이 배치되도록 두 개의 서로 다른 물질을 동심원 단면 형태로 전기 방사하는 단계(S10)와, 그 다음 전기 방사에 의해 형성된 구조체를 제1 기설정된 온도까지 공기 분위기에서 제1 열처리하는 단계(S20)와, 제1 열처리된 구조체를 제2 기설정된 온도까지 질소 분위기에서 제2 열처리하는 단계(S30)와, 그리고 마지막으로 제2 열처리된 구조체를 소정 기체 또는 수증기를 가하는 활성화 단계(S40)를 포함한다. 동축 전기 방사시, 동심원 단면 형태로 위치하게 되는 두 개의 서로 다른 물질을 각각 다른 물질로 이루어져 있다. 촉매에 사용되는 물질은 망간 아세테이트나 코발트 아세테이트를 사용하며, 이 중 적어도 하나의 물질을 사용하면 될 것이다. 또한 제1 고분자는 PMMA(polymethyl methacrylate)를 포함하고, 제2 고분자는 PAN(peroxyacetyl nitrate)를 포함하고 있으며, 제1 고분자는 제2 고분자보다 용융점이 낮아야 한다.

[0029] 이는 중공형 활성탄소 나노섬유의 중공 형상을 형성하고, 중공형 활성탄소 나노섬유의 내주면에 퍼옥시모노설페이트를 활성화 시키는 촉매로 작용하는 물질이 고르게 분포하기 위함으로, 자세한 내용은 하기에서 설명하기로 한다.

[0030] 제1 열처리 단계(S20)에서는 전기 방사에 의해 형성된 구조체의 온도가 1℃/min 비율로 높아지도록 상기 전기 방사에 의해 형성된 구조체를 가열하게 되며, 이때 열처리되는 온도는 약 250℃이면 족할 것이다. 공기 분위기는 산소가 포함되어 있는 조건이면 족할 것이다.

[0031] 또한 제2 열처리(S30)하는 단계에서는 제1 열처리된 구조체의 온도가 3℃/min 비율로 높아지도록 제1 열처리된 구조체를 가열하며, 이때 열처리하는 온도는 약 900℃로 설정하면 될 것이다. 질소 분위기는 산소가 제거된 상태의 조건에서 열처리가 이루어지면 될 것이다.

[0032] 급격한 속도로 열처리를 하게 되면 중공 활성탄소 나노섬유에 문제가 발생할 우려가 있기때문에 일정한 속도로 온도를 상승시키는 열처리를 통해 중공 활성탄소 나노섬유에 문제가 발생하지 않고 안정감을 주면서 제조를 완료할 수 있게 된다.

[0033] 마지막으로, 활성화 단계(S40)에서 사용되는 소정의 기체는 이산화탄소를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 제2 열처리(S30)하는 과정에서 중공 활성탄소 나노섬유의 표면에 다수의 기공이 형성되지만, PMS의 활성화에 도움이 되는 기공을 더 많이 형성하기 위해 활성화 단계(S40)에서 기체를 공급하게 되면 기체의 분자가 중공 활성탄소 나노섬유에 반응을 하여 다수의 기공을 형성하게 된다. 이때 공급하는 기체로 이산화탄소를 공급하게 되면, 이산화탄소의 분자가 매우 미세하기 때문에 미세 기공(micropore)을 더 잘 형성할 수 있게 된다.

[0034] 도 2은 본 발명에 따른 중공형 활성탄소 나노섬유의 형성과정을 나타낸 것이다.

[0035] 단면의 내측과 외측에 서로 다른 물질로 이루어진 중공 활성탄소 나노섬유로, 열처리를 하면 중심부가 튜브 형상처럼 중공을 형성하게 되며, 나노섬유의 내, 외주면에 다수의 기공이 발생하게 된다. 또한 중공 활성탄소 나노섬유의 내측으로는 내측에 구비되어 있던 제1 고분자 중 하나인 산화물 촉매 입자(망간 산화물, 코발트 산화물 및 코발트망간 산화물)가 골고루 분포하게 된다.

[0036] 따라서 기존의 나노섬유에 비해 높은 비표면적을 가질 수 있으며, 금속 산화물 입자가 높은 비표면적을 가지는 나노섬유인 지지체에 고르게 분포할 수 있게 되어, 기존의 금속 산화물 촉매에 비해 높은 성능을 발휘할 수 있게 된다.

[0037] 동축 전기 방사를 통해 만들어진 망간 아세테이트 및 코발트 아세테이트의 단면을 보면, 제1 고분자와 제2 고분



자가 동심원의 단면 형태로 위치하게 된다.

- [0038] 단면으로 보여지는 동심원의 내측으로 위치하는 제1 고분자는 고분자 용액인 PMMA와 DMF, 촉매인 망간 아세테이트 또는 코발트 아세테이트가 구비되어 있다. 그리고 그 외측으로 제2 고분자인 고분자 용액(PAN)이 제1 고분자를 감싸며 위치하게 된다. 이때 제1 고분자에 사용되는 용액은 PMMA로 폴리메타크릴산메틸(polymethyl methacrylate)이고, 제2 고분자에 사용되는 용액은 PAN으로 질산과산화아세틸(peroxyacetyl nitrate)이다.
- [0039] 전기 방사되어 내, 외측에 서로 다른 고분자가 위치하는 중공형 섬유를 공기 분위기에서 약 300℃의 온도에서 열처리를 하게 되면, 제1 고분자가 제2 고분자보다 용융점이 낮아, 단면의 내측에 위치한 제1 고분자 중 하나인 PMMA가 분해되어 사라지게 되며, 망간 아세테이트는 망간 산화물로 산화된다. 망간 아세테이트 대신 코발트 아세테이트를 사용하게 되면 코발트 산화물로 산화가 이루어지게 된다. 망간 아세테이트와 코발트 아세테이트를 동시에 사용하게 되면, 망간아세테이트와 코발트 아세테이트의 비율에 따라 코발트망간 복합 산화물( $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0 \sim 3$ ))을 형성되게 된다. 제1 고분자에 PMMA가 포함되어 있기 때문에 중공형 섬유의 내주면에 망간 산화물 또는 코발트 산화물과 같은 촉매 입자가 골고루 분포되어 부착될 수 있게 한다.
- [0040] 그리고 외측에 위치하는 제2 고분자인 PAN은 질소와 산소 같은 성분은 모두 제거가 되고, 탄소 성분만 남게되어 튜브 형상의 중공형 섬유로 이루어지게 된다. 따라서 제1 고분자가 위치하고 있던 중공형 섬유의 내측 부분에는 금속 산화물 입자가 고르게 분포하게 되어, 촉매 산화에 적합한 구조를 형성하게 된다. 즉, 내측의 PMMA가 제거되고, 외측의 PAN이 남게 되는 과정에서 PAN의 내, 외측으로 다수의 기공이 형성되기 때문에 비표면적이 증가하여 PMS 활성화를 위한 최적의 중공 활성탄소 나노섬유가 된다.
- [0041] 그 다음 중공 활성탄소 나노섬유를 질소 분위기 속에서 900℃로 열처리한다. 이 과정 속에서 중공 활성탄소 나노섬유의 표면에 다수의 기공이 형성된다. 하지만 이때 이산화탄소 또는 수증기를 공급하면 튜브 형상의 구조체 표면에 더 많은 기공이 형성되어 PMS와의 반응성이 향상된다.
- [0042] 즉, 중공 활성탄소 나노섬유의 표면에 열처리하게 되면 어느 정도 기공이 형성되지만, 중공 활성탄소 나노섬유의 활성화를 위해 더 많은 기공이 형성될 수 있도록 열처리하는 단계에서 이산화탄소나 수증기와 같은 서로 다른 종류의 기체를 공급한다. 공급된 기체의 종류에 따라 서로 다른 크기의 입자가 중공 활성탄소 나노섬유의 표면과 반응 및 충돌 등으로 인해 크기가 다른 다수의 기공을 형성하게 된다.
- [0043] 한편 기체 공급시 이산화탄소를 공급해주게 되면, 이산화탄소의 입자는 상대적으로 매우 미세하기 때문에 휘발성 유기 화합물의 흡착에 유리한 미세한 크기의 기공(micropore)을 형성하는데 매우 유리하다. 따라서 다양한 크기의 기공과 미세한 크기의 기공이 형성된 중공 활성탄소 나노섬유는 PMS의 농도와 상관없이 반응성을 유지할 수 있게 된다.
- [0044] 다시 말하자면, 중공 활성탄소 나노섬유는 내측에 중공이 형성되는 튜브 형상으로 형성되는 탄소 재질의 몸체로 형성되고, 몸체에는 다수의 미세 기공이 형성된다. 그리고 중공 및 미세 기공에는 적어도 망간 산화물, 코발트 산화물 및 코발트망간 복합 산화물 중 어느 하나 이상의 금속 산화물이 분포하게 된다.
- [0045] 도 3에는 본 발명에 따른 중공 활성탄소 나노섬유의 PMS 활성화 메커니즘을 도시하였다.
- [0046] 제조가 완료된 중공 활성탄소 나노섬유로 하나의 필터를 만들어 사용하게 되면 수용액 내에서 PMS를 효과적으로 활성화시켜 활성화된 PMS 수용액 내의 유기물과 같은 오염물질을 제거할 수 있다.
- [0047] 사용한 중공 활성탄소 나노섬유를 회수하여 약 100-200℃의 온도로 가열하게 되면, 기공(12)에 흡착되어 있던 화합물이 분리되고, 촉매된 산화 물질이 환원이 이루어지게 된다. 따라서 몇 번이나 반복하여 재사용할 수 있을 것이며, 상황에 따라 선택적 저감 방식을 적용시킬 수도 있을 것이다.
- [0048] 한편, 중공 활성탄소 나노섬유는 PMS와 함께 수질 정화용 촉매로 사용될 수도 있을 것이다.
- [0050] **실시예 2: PMS 활성화 성능 측정**
- [0051] 2-1: 실험방법
- [0052] 기존의 물질과의 PMS 활성화 성능 및 유기물 제거 성능을 비교하기 위하여, 본 발명에 따른 중공 활성탄소 나노섬유인  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ -HACNF( $x = 0\sim3$ )와 전기 방사 또는 열처리된 활성탄소 나노섬유(Activated Carbon Nano Fiber; ACNF),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Sigma-Aldrich)를 시험 샘플로 제조하여 비교 실험하였다.
- [0053] 시험은 자기 교반기 및 가열 플레이트를 구비한 비커에서 수행되었다. 로다민(Rhodamine B: RhB)이 모델 오염

물질로 선택되었다. 초기 농도를 정하고 RhB 및 포타슘 퍼옥시모노설페이트(PMS,  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , Sigma-Aldrich)를 포함하는  $500\text{ cm}^3$  반응 용액을 초순수(ultrapure water)를 이용하여 제조하였다. PMS는 산성 산화제이기 때문에, PMS 첨가시 pH가 현저히 감소하였다. 실험은 산성 매질 조건(pH 3.28)에서 수행되었다. RhB 분해 속도에 대한 용액 pH의 효과를 연구하기 위하여, PMS를 용액에 첨가한 후  $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$  및  $\text{NaOH}(1\text{ M})$ 를 사용하여 용액의 pH를 조절하였다. 반응 용액을 10, 20, 30, 40 및  $50^\circ\text{C}$  온도에서 500 rpm의 회전 속도로 자기 교반(magnetically stirred)하였다.

[0054] 본 발명에 따른 중공 활성탄소 나노섬유인  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4\text{-HACNF}(x = 0 \sim 3)$ 와 상기 비교물질을 용액에 넣고 PMS의 활성화 정도를 측정하였다.

[0055] 경과 시간을 달리하여(최대 80분) 반응을 진행하였으며, 각각의 물 샘플(1 mL)을 예정된 시간 간격으로 회수하고  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  셀룰로스 아세테이트 막 필터로 즉시 여과하여 고체 촉매를 제거하였다. 이어서, 킨칭제(quenching agent)인 1 M의 티오 황산나트륨(sodium thiosulfate) 용액을 1 ml 샘플에 즉시 첨가하여 잔존하는 황산염 라디칼을 킨칭하였다. 잔류 유기 염료(RhB)의 농도는 UV-vis 분광법으로 최대 흡착 파장에서의 흡광도 감소를 모니터링 함으로써 측정하였다. 용액 내에 침출되는 Co 및 Mn 이온의 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS, NexION300, PerkinElmer)로 측정하였다. 활성종을 결정하기 위해, *tert*-부틸 알코올(TBA: *tert*-butyl alcohol) 및 메탄올(MeOH: Methanol)을 사용하여 하이드록실 라디칼( $\text{HO}^\bullet$ )과 설페이트( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) 라디칼을 구별하였다. 킨칭 실험은 PMS를 첨가하기 전에 킨칭제를 반응 용액에 첨가함으로써 수행되었다. 재순환 실험을 위해서, 반응 완료 후 촉매를 수집하고, 세척하고, 건조시킨 다음, 새로운 RhB / PMS 수용액을 첨가하여 다음 반응을 시작하였다. 실험은  $25^\circ\text{C}$ 에서 RhB( $50\text{ }\mu\text{M}$ ), PMS(1 mM) 및 촉매( $0.02\text{ g/L}$ )를 동일한 조건으로 하여 수행되었다. 모든 실험을 3회 반복 수행한 다음 측정값의 평균을 구하였다. 3회의 측정값의 표준 편차는 3% 미만인 것으로 나타났다.

[0057] 2-2: 실험결과

[0058] 도 4는 반응 시간에 따른 각 시험 샘플의 PMS 활성화 성능을 비교한 것이다. 도 5는 본 발명에 따른 중공 활성탄소 나노섬유와 PMS를 이용((PMS /  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4\text{-HACNF}$ )하여 RhB의 감소 정도를 측정한 UV-vis 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 반응 조건은  $[\text{RhB}] = 50\text{ }\mu\text{M}$ , [측정 물질] =  $0.02\text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PMS}] = 1\text{ mM}$ , 초기 pH 3.28이다.

[0059] 도 1에 나타난 바와 같이, 용액 내에 PMS 없이 활성탄소 나노섬유(ACNF) 및 본 발명에 따른  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 만 각각 존재하는 경우, RhB 제거 효율은 상당히 낮게 나타났다. ACNF와  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 경우 모두 80분이 경과하는 동안에도 RhB에 대하여 2% 미만의 제거율을 나타내는 것으로 확인되었다.

[0060] RhB 제거제로 PMS만 단독으로 사용한 경우에는 RhB의 제거 효율은 80분 후 약 12%인 것으로 나타났다. PMS와 ACNF를 동시에 첨가한 경우(PMS / ACNF)에는, RhB 제거율은 25%로 증가하는 것으로 나타났다. PMS /  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-HACNF}$ 와 PMS /  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 를 비교해보면, 80분 경과 후  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 RhB 제거율은 55%,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 제거율은 36%로 각각 나타나,  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-HACNF}$ 가  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 보다 PMS의 활성을 촉진하여 RhB의 제거율을 향상시킬 수 있다. 이와 유사하게, PMS /  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HACNF}$ 와 PMS /  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 비교 실험하였을 때에도, PMS /  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HACNF}$ 가 반응 시작 60분 이내에 100%의 RhB 제거율을 나타내는 반면, PMS /  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 는 80분 경과시에 100%의 RhB 제거율을 나타내는 것으로 확인되었다.  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 를 PMS와 함께 사용하는 경우에는 반응 시작 후 40 분 이내에 RhB가 완전히 제거되는 것으로 나타났다.

[0061] 따라서, 본 발명에 따른  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4\text{-HACNF}(x = 0\sim 3)$ 를 PMS와 함께 사용할 경우 PMS의 활성화시켜 RhB와 같은 오염물질의 제거율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0062] 일반적으로, RhB의 분해는 유사 1차 동역학(pseudo-first order kinetics)에 따르며, 따라서 다양한 촉매에 대한 동역학 상수는 하기 식 1로 계산할 수 있다.



[0063] [식 1]

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt$$

[0064]

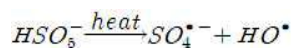
[0065] 상기 식 1에서  $C_t$  및  $C_0$ 는 각각 반응 시간  $t$ 에서의 농도 및 RhB의 초기 농도이고,  $k$ 는 운동 속도 상수(kinetic rate constant)이다.

[0066] 상기 식 1에 따라 계산한 결과, PMS /  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF의 운동 속도 상수는  $0.093 \text{ min}^{-1}$ 으로 나타나, PMS만을 사용한 경우의 운동 속도 상수  $0.002 \text{ min}^{-1}$ 보다 최소 45배 더 높은 것으로 나타났다. PMS와 함께 사용할 경우  $\text{CCo}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ -HACNF 중에서는,  $0.093 \text{ min}^{-1}$ 의 운동 속도 상수를 나타내는  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF가 RhB 제거 성능이 가장 뛰어난 것으로 확인되었다.

[0068] RhB 분해에 대한 온도의 영향을 조사하고 그 결과를 도 6에 나타내었다. 시험 조건은 다음과 같다:  $[\text{RhB}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}] = 0.02 \text{ g/L}$ ,  $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} 3.28$

[0069] 도 3에 나타난 바와 같이,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF와 PMS를 사용한 경우 온도가 증가함에 따라 RhB 분해가 증가하는 것으로 나타났다.  $20^\circ\text{C}$ 에서는 40분 이내에 RhB의 대략 100%가 제거되는 것으로 나타났으며,  $50^\circ\text{C}$ 에서는 10분 이내에 RhB의 제거가 완료되는 것으로 나타났다. 이는 하기 반응식 1에서와 같이,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  및  $\text{HO}^{\bullet}$  라디칼이 열적으로 강화된 수용액에서 PMS의 열 활성화에 의해 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.

[0070] [반응식 1]



[0071]

[0072] 한편, 운동 속도 상수  $k$  값은  $0.0871 \text{ min}^{-1}$ 에서  $0.3406 \text{ min}^{-1}$ 로 증가하였다. RhB 분해의 활성화 에너지는 운동 속도 상수와 온도 사이의 상관 관계를 나타내는 하기 식 2의 아레니우스(Arrhenius) 방정식을 사용하여 계산할 수 있다.

[0073] [식 2]

$$\ln k = \ln A + \left( \frac{-E_a}{RT} \right)$$

[0074]

[0075] 상기 식 2에서  $A$ 는 상수이고,  $E_a$ 는 RhB 분해시 활성화 에너지이고,  $R$ 은 기체 상수( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )이다.  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF의  $E_a$ 는 도 3에 도시된 데이터를 사용하여  $\ln k$ 와  $1/T$ 를 플로팅하였으며, 그 값은  $36.06 \text{ kJmol}^{-1}$ 인 것으로 나타났다.

[0076] PMS /  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 에서 RhB 분해에 대한 온도의 영향을 살펴보기 위한 실험을 진행하였다.  $k$ 와  $1/T$ 의 관계를 이용하여 계산한 결과  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의  $E_a$ 는  $47.71 \text{ kJmol}^{-1}$ 이었으며, 이는  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF의  $E_a$ 보다 훨씬 높다. 이와 같은 활성화 에너지의 비교로부터  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ -HACNF가 순수한  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 보다 현저하게 PMS를 활성화시킴을 알 수 있다.

[0078] PMS 농도와 RhB의 분해율의 상관관계를 확인하기 위해, PMS 농도를 달리하여 실험을 수행하였다. 실험 조건은 다음과 같다:  $[\text{RhB}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}] = 0.02 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} 3.28$

[0079] 그 결과 도 7에 나타난 바와 같이, PMS의 농도가 증가함에 따라 RhB 분해속도가 명백히 증가함을 확인할 수 있다. RhB는  $0.5 \text{ mM}$  PMS에서는 분해가 천천히 이루어졌으나, PMS 농도가  $3 \text{ mM}$ 로 증가했을 때,  $k$  값은  $0.0562 \text{ min}^{-1}$ 에서  $0.137 \text{ min}^{-1}$ 로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 PMS의 농도가 증가할수록 산화 라디칼의 생성이 가속화되었기 때문이다. 그러나, PMS 농도가  $4 \text{ mM}$ 보다 증가하는 경우에는 분해속도가 유의미하게 증가하

지는 않았다.

[0080] 도 8은  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 농도에 따른 RhB의 분해속도를 나타낸 것이다.  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 농도에 따른 RhB 분해속도는 PMS 농도에 따른 분해속도와 유사하게 나타났다.  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 농도를 0.01 및 0.08 g/L로 하는 경우, RhB는 각각 60분 및 10분 내에 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 운동 속도 상수는  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 농도가 0.01에서 0.08 g/L로 증가함에 따라 약 5.4배 증가하는 것으로 나타났다.  $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{-HACNF}$ 의 농도가 0.08 g/L를 초과하면서부터는 RhB 분해속도는 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다.

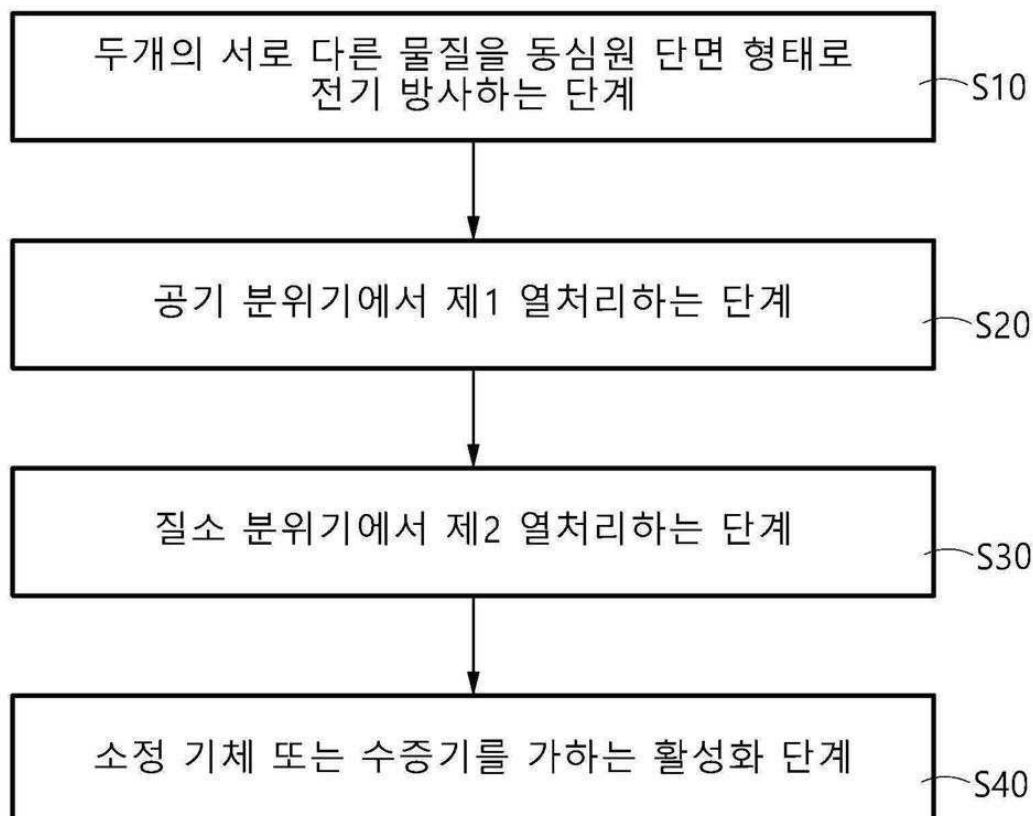
[0081] pH 2.7, 3.3, 4.8, 7.2 및 9.2의 5 가지 상이한 pH 값을 이용하여 RhB 분해에 대한 초기 용액 pH의 효과를 실험하였다. 반응 동안 pH를 조정하지 않고 초기 pH 값만을 조정하여 실험을 수행하였다. 실험 조건은 다음과 같다:  $[\text{RhB}] = 50 \mu\text{M}$ ,  $[\text{촉매}] = 0.02 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$

[0082] 도 9에 도시한 바와 같이, 초기 pH 값이 pH 2.7인 경우 분해속도가 가장 느린 것으로 나타났으며, pH 7.2에서 가장 빠른 것으로 나타났다. pH가 7.2 보다 높아지는 경우 다시 분해속도는 감소하는 것으로 나타났다. 산도가 증가함에 따라 분해속도가 급격히 감소하는 것으로 관찰되었다.

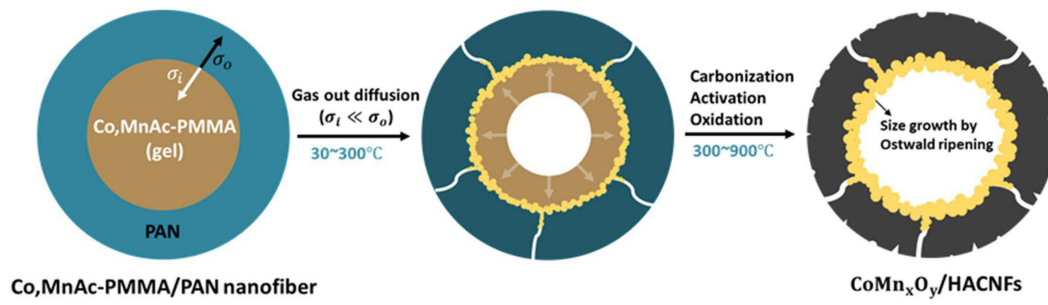
[0084] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.

## 도면

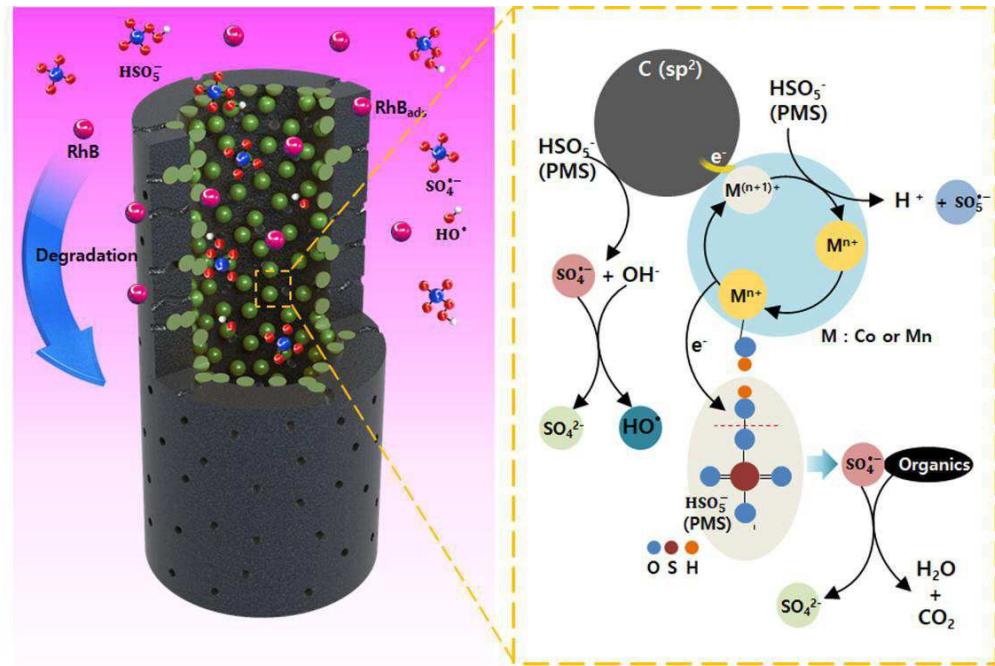
### 도면1



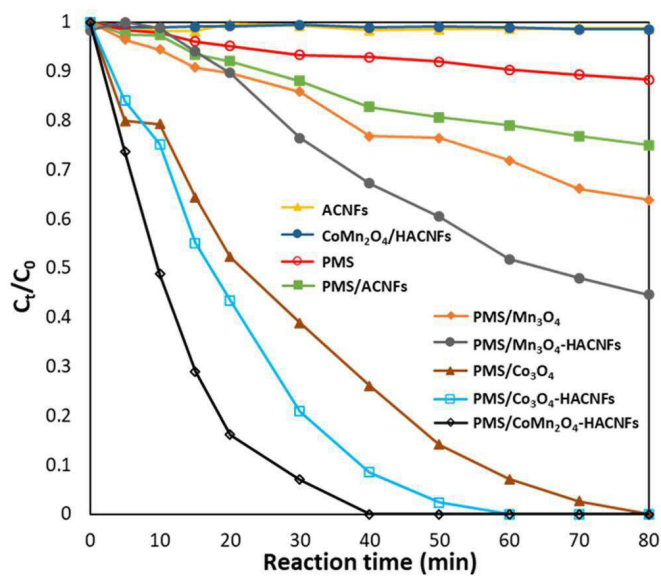
도면2



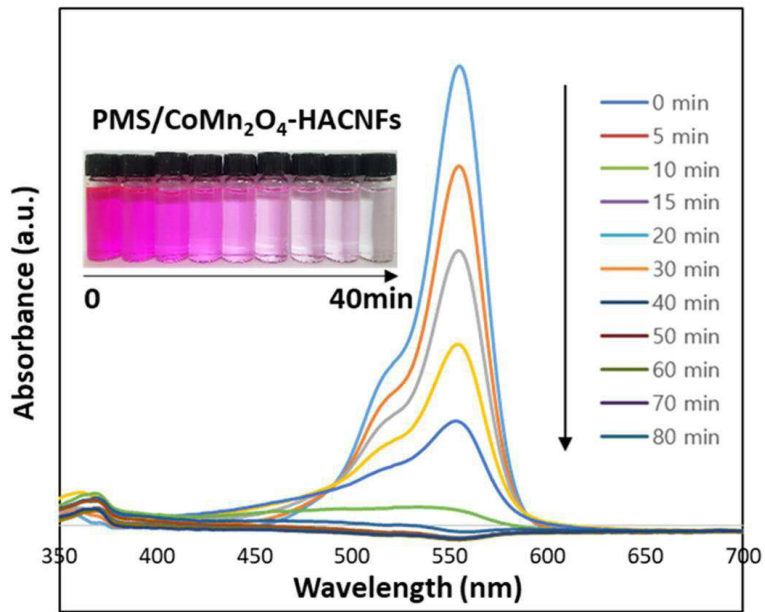
도면3



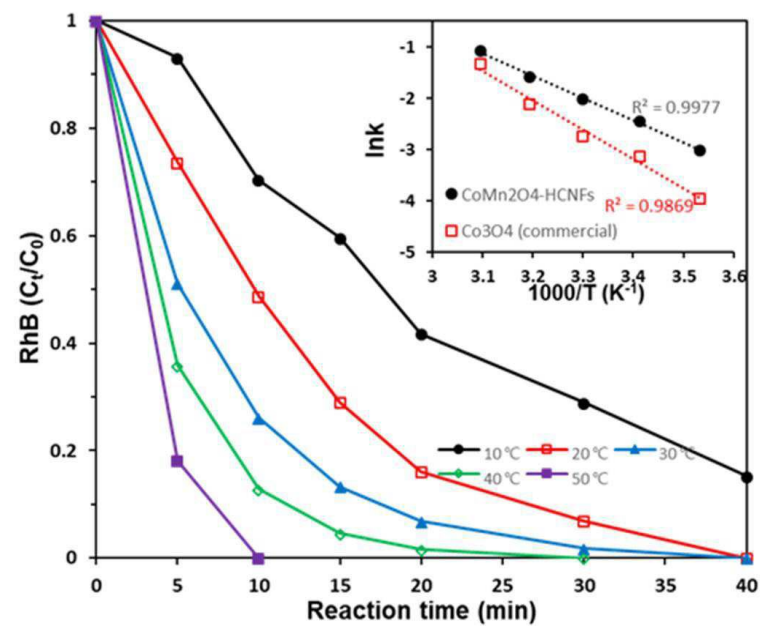
도면4



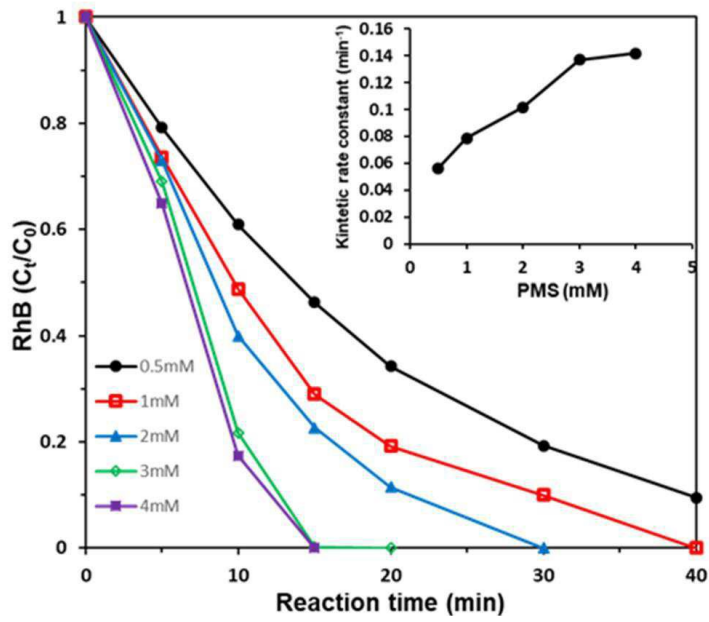
도면5



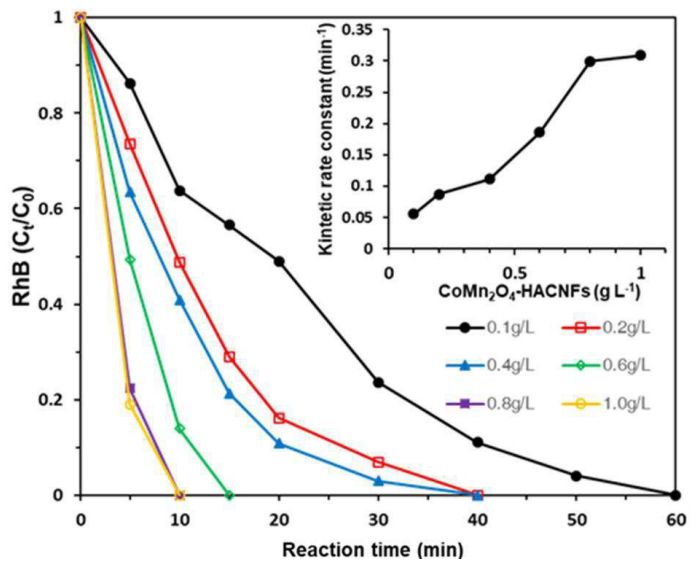
도면6



도면7



도면8



도면9

