

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0045427
(43) 공개일자 2023년04월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 31/28* (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/082 (2013.01)
B01J 31/28 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0128278
(22) 출원일자 2021년09월28일
심사청구일자 2021년09월28일
- (71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- 한국지질자원연구원**
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지질자원연구원)
- (72) 발명자
송호철
서울특별시 송파구 동남로 225, 114동 1302호(가락동, 래미안파크팰리스)
- 권기훈**
서울특별시 서초구 신반포로41길 25-3, 204호(잠원동)
- (74) 대리인
특허법인리채

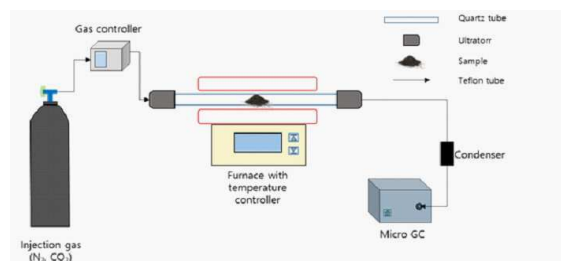
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **플라스틱과 전이금속 함유 무기재료를 이용한 탄소-전이금속 복합체 제조방법 및 제조된 탄소-전이금속복합체를 이용한 아조염료 분해방법**

(57) 요약

본 발명은 플라스틱과 전이금속 함유 광물을 플라스틱의 열분해 온도 이상의 온도로 가열하여 고체 탄소-전이금속 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이렇게 제조된 탄소-전이금속 복합체는 공동 열분해라는 단일공정을 통해 제조되었음에도 여러 공정을 거쳐 생산된 다른 촉매들에 비해 우수한 성능을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/722 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

C02F 2101/308 (2013.01)

(72) 발명자

윤광석

경기도 남양주시 경춘로1350번길 34, 101동 502호
(평내동, 효성타운)

조동완

세종특별자치시 누리로 59, 509동 701호(한솔동,
첫마을5단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132473
과제번호	2021R1A2C1010564
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	폐기물 유래 유·무기복합체 제조기술 개발 및 고도화
기 여 율	7/10
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134007
과제번호	21-3412-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국지질자원연구원
연구사업명	한국지질자원연구원연구운영비지원(R&D)
연구과제명	실시간 도시지역 산사태 조기경보기술 및 지질환경 오염물질 위험관리기술 개발
기 여 율	3/10
과제수행기관명	한국지질자원연구원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

플라스틱; 및 전이금속 함유 광물;의 혼합물을 상기 플라스틱의 열분해 온도 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 플라스틱은 페놀수지, 폴리우레탄, 에폭시수지, 멜라민수지, 실리콘수지, 불포화폴리에스터, 폴리스타이렌, 폴리염화비닐, 폴리메틸아크릴레이트, 스타이렌-아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-부타다이엔-스타이렌(ABS), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐에터, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 액정고분자(LCP), 폴리에테르에터케톤, 폴리이미드, 폴리에틸렌이민, 폴리설폰 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 플라스틱은 폴리에틸렌이고, 상기 전이금속 함유 광물은 고타이트인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 폴리에틸렌과 상기 고타이트의 중량비는 2.5 내지 1.5: 1인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 탄소-전이금속 복합체는 Fe^0 , Fe_2O_3 , 및 Fe_3O_4 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 가열 온도는 330℃ 내지 900℃인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 방법으로 탄소-전이금속 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 탄소-전이금속 복합체와 산화제를 아조염료가 포함된 용액에 처리하는 단계를 포함하는 아조염료 분해방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 산화제는 과황산염인, 아조염료 분해방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 아조염료는 아마란스인, 아조염료 분해방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라스틱과 전이금속 함유 무기 재료를 이용한 탄소-전이금속 복합체 제조방법 및 제조된 복합체를 이용한 아조염료 분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 플라스틱은 생산단가가 낮고 활용범위가 넓어 실생활과 산업 전반의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다 (Plastic properties and testing Introduction to Plastics Engineering (2018), pp. 49-110). 플라스틱 사용량은 매년 증가하고 있으며 2018년에는 3억6천톤에 달하는 플라스틱이 생산되었고, 특히 코로나19로 인한 비대면 문화 확산으로 1회용 용기사용이 급증하고 있으며 이로 인해 2020년 상반기 플라스틱 배출량은 전년 대비 18% 증가했다.

[0004] 플라스틱은 생분해성이 낮고 연소 중 염소, 산소와 결합하여 다이옥신과 같은 유독성 물질을 만들기 때문에 매립이나 소각등 기존의 폐기물 처리공정으로 처리하는 데에는 한계가 있어 지금까지는 주로 중국이나 필리핀으로의 수출을 통해 많은 양의 플라스틱을 처리해 왔으나, 2021년 1월 1일부터 바젤협약 개정안(2019년 5월 채택)이 발효되어 모든 폐플라스틱이 수출입 통제 대상 폐기물로 관리되게 되었다. 이로 인해 단지 내 수집된 폐기물을 업자가 수거해가지 않으면서 플라스틱 폐기물에 대한 사회적 문제들이 대두되고 있다.

[0005] 이러한 이유로 플라스틱을 효율적으로 처리하는 방안에 대한 연구들이 진행되고 있으며 대부분 열적 분해를 통해 탄소 고리를 끊어내어 오일, 가스연료를 생산하는데 집중되고 있으며, 플라스틱을 사용하여 활용 가능한 고체물질을 제작하는 연구는 거의 수행되지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1684034호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 플라스틱과 전이금속을 함유한 무기재료(광물)의 혼합물을 플라스틱의 열분해 온도 이상의 온도로 가열하여 고체 탄소-전이금속 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 플라스틱과 전이금속을 함유한 무기재료(광물)의 혼합물을 플라스틱의 열분해 온도 이상의 온도로 가열하여 제조된 고체 탄소-전이금속 복합체를 이용하여 아조염료 분해 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 1. 플라스틱; 및 전이금속 함유 광물;의 혼합물을 상기 플라스틱의 열분해 온도 이상의 온도로 가열하는 단계를

포함하는, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.

- [0012] 2. 위 1에 있어서, 상기 플라스틱은 페놀수지, 폴리우레탄, 에폭시수지, 멜라민수지, 실리콘수지, 불포화폴리에스터, 폴리스타이렌, 폴리염화비닐, 폴리메틸아크릴레이트, 스타이렌-아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-뷰타다이엔-스타이렌(ABS), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐에터, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 액정고분자(LCP), 폴리에테르에터케톤, 폴리이미드, 폴리에틸렌이민, 폴리설폰 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.
- [0013] 3. 위 1에 있어서, 상기 플라스틱은 폴리에틸렌이고, 상기 전이금속 함유 광물은 고타이트인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.
- [0014] 4. 위 3에 있어서, 상기 폴리에틸렌과 상기 고타이트의 중량비는 2.5 내지 1.5: 1인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.
- [0015] 5. 위 3에 있어서, 상기 탄소-전이금속 복합체는 Fe^0 , Fe_2O_3 , 및 Fe_3O_4 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.
- [0016] 6. 위 3에 있어서, 상기 가열 온도는 330℃ 내지 900℃인, 탄소-전이금속 복합체 제조방법.
- [0017] 7. 위 1 내지 6 중 어느 한 항의 방법으로 탄소-전이금속 복합체를 제조하는 단계; 및
- [0018] 상기 탄소-전이금속 복합체와 산화제를 아조염료가 포함된 용액에 처리하는 단계를 포함하는 아조염료 분해방법.
- [0019] 8. 위 7에 있어서, 상기 산화제는 과황산염인, 아조염료 분해방법.
- [0020] 9. 위 7에 있어서, 상기 아조염료는 아마란스인, 아조염료 분해방법.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은 플라스틱과 전이금속함유 광물을 함께 가열함으로써 휘발성유기화합물의 발생을 감소시키고, 촉매로 활용 가능한 탄소-전이금속 복합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명은 탄소-전이금속 복합체를 이용한 아조염료 분해방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 회분식 열분해 반응기 모식도를 나타낸다.
- 도 2는 (a)폴리에틸렌, (b)고타이트, (c)혼합시료(폴리에틸렌, 고타이트 중량비 1:1)의 열 중량분석 실험 결과(질소 환경)를 나타낸다.
- 도 3은 (a)폴리에틸렌, 고타이트 비율별, (b)열분해 온도별 생산된 고체 생성물의 XRD 분석결과를 나타낸다.
- 도 4는 P1G1/900, P2G1/600, P2G1/900의 (a)철(Fe 2p), (b)탄소(C 1s)에 대한 XPS 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 5는 활성탄(activated carbon), goethite/900, P1G1/900, P2G1/900의 라만 분석결과를 나타낸다.
- 도 6은 goethite/900, P1G1/900, P2G1/600, P2G1/900의 BET 분석결과를 나타냄. 검정색 그래프는 저온에서 압력의 변화에 따른 질소의 흡착, 탈착 곡선을 나타내며 빨간색 그래프는 공극크기 분포도를 나타낸다.
- 도 7은 goethite/900, P1G1/900, P2G1/900을 전자현미경(FE-SEM)으로 확대하여 촬영한 사진을 나타낸다.
- 도 8은 최종 생성물을 이용한 황산염 기반의 고도산화처리 공정을 통한 아조염료(Amaranth)의 저감을 실험한 결과를 나타낸다. 도 8의 (a)는 goethite/900, P2G1/600, P1G1/900, P2G1/900를 산화제(sodium persulfate, SPS)와 함께 사용한 결과이며 도 8의 (b)는 P2G1/900과 SPS를 각각 따로 실험했을 경우의 결과이다.
- 도 9는 P2G1/900과 SPS존재 하에서 (a)라디칼 억제실험, (b)pH 영향성, (c)SPS 농도 영향성을 실시한 후 3분간의 반응속도를 유사1차반응식을 통해 계산한 결과를 나타낸다.

도 10은 황산염기반 고도산화처리 공정에서 사용된 P2G1/900 촉매의 재사용성을 연구한 결과를 나타낸다. 별도의 재활성화 공정 없이 총 10번의 재사용실험을 실시하였고, Amaranth, SPS의 농도는 각각 10mg/L, 4mM로 설정하였으며 pH3의 조건에서 각 10분간 반응을 진행하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 본 명세서에서 용어 "PmGn"은 폴리에틸렌과 고타이트를 m:n 중량비로 혼합한 시료를 의미하고, PmGn/t는 상기 혼합 시료를 최대 t℃까지 승온 하는 조건에서 가열하여 얻은 복합체를 의미한다. 예를 들어 P1G1은 폴리에틸렌과 고타이트를 1:1 중량비로 혼합한 시료를 의미하고, P2G1/900은 폴리에틸렌과 고타이트를 2:1 중량비로 혼합한 시료를 최대 900℃까지 승온하는 조건에서 가열하여 얻은 복합체를 의미한다.
- [0030] 본 발명은 플라스틱; 및 전이금속 함유 광물;의 혼합물을 상기 플라스틱의 열분해 온도 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함하는, 탄소-전이금속 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0031] 상기 플라스틱은 예를 들어 페놀수지, 폴리우레탄, 에폭시수지, 멜라민수지, 실리콘수지, 불포화폴리에스터, 폴리스타이렌, 폴리염화비닐, 폴리메틸아크릴레이트, 스타이렌-아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-뷰타다이엔-스타이렌(ABS), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐에터, 폴리에스터, 폴리페닐렌설파이드, 액정고분자(LCP), 폴리에테르에터케톤, 폴리이미드, 폴리에틸렌이민, 폴리설폰 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있고, 구체적으로 폴리스타이렌, 폴리염화비닐, 폴리메틸아크릴레이트, 스타이렌-아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-뷰타다이엔-스타이렌(ABS), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 보다 구체적으로 폴리에틸렌일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 플라스틱은 한번 이상 사용된 폐플라스틱일 수 있다. 폐플라스틱을 활용함으로써 환경오염을 줄이고 자원 효율을 증진시킬 수 있다.
- [0033] 상기 전이금속 함유 광물은 예를 들어 철을 함유한 고타이트(goethite), 헤마타이트(hematite), 또는 마그네타이트(magnetite), 니켈을 함유한 펜트란다이트(pentlandite) 또는 철과 니켈을 함유한 철운석(iron meteorite) 등의 광물일 수 있고, 바람직하게는 고타이트일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 고타이트는 사방정계 결정형을 갖는 산화철 광물로서, FeO(OH) 성분을 포함하는 광물이다.
- [0035] 본 명세서에서 용어 "전이금속"은 주기율표에서 4 내지 7주기의 3 내지 12족 원소들을 의미하며, 예를 들어 Fe (철), Cu(구리), Ni(니켈), Zn(아연), Mn(망간) 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본 명세서에서 용어 "Tm"은 달리 표시하지 않는 한 전이금속을 의미한다. 예를 들어 Tm⁰은 Fe⁰, Cu⁰ 및 Ni⁰ 등의 0가 전이금속을 포함한다.
- [0037] 상기 탄소-전이금속 복합체 제조방법에서 전이금속 함유 광물은 플라스틱과 공동 가열됨으로써 탄화도가 높고 촉매능이 뛰어난 탄소-전이금속 복합체가 제조될 수 있다. 또한, 전이금속 함유량이 비교적 일정한 전이금속 함유 광물을 이용함으로써, 전이금속 함유량이 상이한 산업폐기물 등을 이용하는 경우보다 안정적으로 전이금속을 공급할 수 있으며, 이에 따라 탄화도 높고 영가철(Fe⁰)함량이 높은 탄소-전이금속 복합체를 보다 안정적으로 얻을 수 있다.
- [0038] 상기 탄소-전이금속 복합체 제조방법에서 가열은 예를 들어 회분식 반응기, 연속교반조 반응기(CSTR), 관형 반응기, 회전식 열분해기 등을 통해 이뤄질 수 있고, 보다 구체적으로 회분식 반응기를 통해 이뤄질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 가열은 산소가 차단되고, 질소가스 또는 이산화탄소가스가 주입되는 조건 하에서 진행될 수 있다.
- [0040] 본 명세서에서 용어 "열분해"는 외부에서 열을 가하여 분자를 활성화시켰을 때 약한 결합이 끊어져서 두 가지

이상의 성질이 다른 새로운 물질을 만드는 반응을 의미한다.

- [0041] 플라스틱을 단독으로 열분해 온도 이상의 온도로 가열하는 경우, 플라스틱의 내부 탄화수소 결합이 끊어지고 대부분 휘발성유기화합물(VOCs)의 형태로 휘발되어 날아간다. 하지만, 플라스틱을 전이금속을 포함한 무기광물과 함께 가열하는 경우, 전이금속이 탄소의 휘발을 막아, 고체 탄소-전이금속 복합체를 형성하게 되고, 탄소에 결합되어 있던 일부 수소원자는 수소가스 형태로 방출된다. 따라서, 에틸렌, 아세틸렌, 부탄 등의 형태로 휘발되는 VOCs 양이 현저히 감소해 이로 인해 발생할 수 있는 악취, 오존 생성 등의 환경오염 문제를 방지할 수 있고, 아조염료 산화분해의 촉매로 활용 가능한 탄소-전이금속복합체를 얻을 수 있다.
- [0042] 상기 플라스틱의 열분해 온도는 플라스틱의 종류에 따라 달라질 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌의 열분해 온도는 330℃ 내지 450℃, 폴리염화비닐의 열분해 온도는 200℃ 내지 400℃, 폴리프로필렌의 열분해 온도는 330℃ 내지 410℃, 폴리스타이렌 열분해 온도는 300℃ 내지 400℃이다.
- [0043] 상기 탄소-전이금속 복합체 제조방법에서 상기 혼합물을 가열하는 온도는 플라스틱 종류마다 다를 수 있고 200℃ 이하의 온도에서는 플라스틱의 열분해가 거의 발생하지 않는다. 가열하는 온도의 하한은 200℃, 300℃, 330℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃ 또는 700℃ 일 수 있다. 또한, 900℃ 이하에서 열분해가 대부분 완료되어, 그 900℃ 이하의 온도로 가열하는 것이 경제성 측면에서 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 가열 온도는 예를 들어 200℃ 내지 1000℃, 200℃ 내지 900℃, 300℃ 내지 1000℃, 300℃ 내지 900℃, 330℃ 내지 1000℃, 330℃ 내지 900℃, 350℃ 내지 1000℃, 350℃ 내지 900℃, 400℃ 내지 1000℃, 400℃ 내지 900℃, 500℃ 내지 1000℃, 500℃ 내지 900℃, 600℃ 내지 1000℃ 또는 600℃ 내지 900℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 플라스틱; 및 전이금속 함유 광물;의 혼합물을 가열시, 가열속도(승온율)는 제한되지 않으며, 저속열분해, 급속열분해 또는 플래시(flash)열분해 모두 가능하다. 예를 들어 1000℃/min 이상 승온율의 플래시 열분해일 수 있고, 5℃/min 내지 100℃/min, 5℃/min 내지 50℃/min, 5℃/min 내지 20℃/min 또는 5℃/min 내지 15℃/min 승온율의 열분해일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 플라스틱과 전이금속 함유 광물은 각각 폴리에틸렌(PE)과 고타이트일 수 있다.
- [0047] 상기 플라스틱과 전이금속 함유 광물은 각각 폴리에틸렌과 고타이트이고, 폴리에틸렌과 고타이트의 중량비는 0.5 내지 4: 1, 0.5 내지 2: 1, 1 내지 4: 1, 1 내지 3: 1, 1 내지 2.5: 1, 1 내지 2: 1, 1.5 내지 2.5: 1, 1.8 내지 2.2: 1 또는 1.9 내지 2.1: 1일 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 2.5: 1 또는 1.8 내지 2.2: 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 폴리에틸렌과 고타이트를 중량비 1:1로 혼합하여 900℃까지 승온하여 얻은 탄소-전이금속 복합체 P1G1/900의 경우 XRD분석결과 Fe^0 피크의 강도가 매우 약했으며, P2G1/900, P3G1/900의 Fe^0 피크 강도는 유사했다. 즉, 폴리에틸렌과 고타이트를 2:1의 중량비로 혼합한 시료(P2G1)가 탄소- Fe^0 복합체를 얻는데 적합하며 그 이상으로 폴리에틸렌의 함량을 증가시켜도 효과차이가 거의 없다는 것을 나타낸다.
- [0049] 상기 탄소-전이금속 복합체는 Tm^0 (Tm 가 전이금속), TmO , Tm_2O_3 , 및 Tm_3O_4 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 구체적으로 Tm 은 Fe(철)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 탄소-전이금속 복합 촉매는 다양한 반응의 촉매로 이용될 수 있고, 예를 들어 아조염료 산화분해반응, 질산염 제거반응, 브롬산염제거반응의 촉매로 이용될 수 있으며, 바람직하게는 아조염료 산화분해 반응의 촉매로 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 본 명세서에서 용어 "아조염료"는 아조기(-N=N-)를 가진 유기화합물로, 상기 아조염료는 예를 들어 amaranth 또는 Methyl orange일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 아조염료 산화분해반응은 amaranth 또는 Methyl orange(MO) 제거반응일 수 있고, 예를 들어 과황산염(persulfate, SPS) 또는 옥손(potassium peroxymonosulfate, oxone) 등의 산화제를 이용한 amaranth 제거반응일 수 있으며, 바람직하게는 과황산염(persulfate, SPS)을 산화제로 이용한 amaranth 제거반응일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0054] 본 발명은 전술한 방법으로 탄소-전이금속 복합체를 제조하는 단계 및 상기 탄소-전이금속 복합체와 산화제를 아조염료가 포함된 용액에 처리하는 단계를 포함하는 아조염료를 분해하는 방법을 제공한다
- [0055] 상기 아조염료 분해 반응은 전술한 바와 같다.
- [0056] 상기 산화제는 바람직하게는 과황산염(SPS)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 아조염료 산화분해반응은 산화제로 과황산염(SPS)을 이용하고 촉매로 상기 탄소-전이금속 복합체를 이용한 것일 수 있으며, 구체적으로 산화제로 과황산염을 이용하고 촉매로 P2G1/900를 이용한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 아조염료 산화 분해 반응은 산화제 또는 탄소-전이금속 복합체를 단독으로 사용하는 경우 보다, 함께 사용할 때 아조염료 분해효과가 현저히 뛰어났다.
- [0059] 상기 아조염료 산화 분해 방법은 아조염료가 아마란스(amaranth)인 경우, 수용액 속 Amaranth 50mg/L에 대하여 과황산염과 탄소-전이금속 복합체 처리농도는 과황산염 2 내지 10 mM에 대해 탄소-전이금속 복합체는 50 내지 500mg/L일 수 있고, 구체적으로 상기 탄소-전이금속 복합체는 P2G1/900일 수 있다.
- [0060] 상기 아조염료 산화 분해 방법은 아조염료가 아마란스(amaranth)인 경우, 수용액 속 Amaranth 50mg/L에 대하여 과황산염과 탄소-전이금속 복합체 처리농도는 과황산염 3 내지 9mM에 대해 탄소-전이금속 복합체는 80 내지 120mg/L, 과황산염 4 내지 8mM에 대해 탄소-전이금속 복합체는 80 내지 120mg/L, 또는 과황산염 4 내지 6mM에 대해 탄소-전이금속 복합체는 90 내지 110mg/L 일 수 있고, 구체적으로 상기 탄소-전이금속 복합체는 P2G1/900 일 수 있다.
- [0061] 상기 아조염료 산화 분해 방법은 아조염료가 amaranth인 경우 수용액의 pH는 2 내지 6, 2 내지 5, 2.5 내지 5, 2.8 내지 4.5 또는 3 내지 4.3일 수 있고, 구체적으로 2.8 내지 4.5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.
- [0065] **실시예**
- [0066] **폴리에틸렌과 고타이트의 공동열분해**
- [0067] 1. 재료 및 방법
- [0068] 1.1. 화학 시약 및 시료 준비
- [0069] PE 분말[(C₂H₄)_n, Lot #: MKBT0433V], 고타이트(α -FeO(OH), Lot #: BCBQ8228V), 과황산나트륨(Na₂S₂O₈, SPS, Lot #: BCBR6712V), amaranth(C₂OH₁₁N₂Na₃O₁₀S₃, Lot #: MKCG9414), tert-부탄올(C₄H₁₀O, t-BuOH, Lot #: SHBK8158)은 미국 Sigma Aldrich에서 구입했다. 에틸 알코올(C₂H₅OH, EtOH, Lot #: 4118-4100)은 대한민국 Daejung Chemicals & Metals에서 구입했다. 혼합시료는 폴리에틸렌과(PE) 고타이트의 2가지 분말을 1:1(P1G1), 2:1(P2G1), 3:1(P3G1)의 질량비로 혼합하여 제조하였다.
- [0071] 1.2. 고체 복합체의 제조
- [0072] PE/고타이트 혼합물의 열화학적 분해는 이전 연구에서 사용된 회분식 열분해 반응기에서 수행되었다. 간단히 말해서, 혼합물을 석영관(내경: 1.4 cm, 외경: 1.6 cm, 길이: 15 cm)에 넣고 석영관 반응기 (내경: 2.1 cm, 외경: 2.4 cm, 길이: 60 cm)의 중간에 위치시켰다. 열분해 반응기에 불활성 대기 환경을 조성하기 위해 질소 가스(99.99%, Uniongas, Yongin)를 100mL/min의 유속으로 꾸준히 주입하였다. 열분해 온도는 10℃/min의 가열 속도로 200℃에서 900℃까지 승온하였고, 1시간 후에 열분해를 종료하였다.
- [0074] 1.3. 고체 복합체의 특성
- [0075] 열중량 분석(TGA, STA 449 F5 Jupiter model, Netzsch)을 통해 PE, 고타이트 및 PE/고타이트 혼합물의 열분해

특성을 조사하였다. TGA의 총 질소 유량은 70mL /min이 되도록 조정하였고, 온도는 20℃에서 900℃로 점차 승온하였다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면 분석기(Belsorp-mini II, Japan)를 사용하여 고체 복합재료의 다공성과 표면적을 측정했다. CuK α 방사(D/Max-2500, Rigaku)를 이용한 X선 분말 회절(XRD)의 분석은 공동 열분해 후 상이한 열분해 온도(250, 600, 900 ℃)에서 Fe 산화물의 위상 변환을 조사하기 위해 수행되었다. 단색 Al-K α 라인(1486 eV)을 사용한 X선 광전자 분광기(XPS)(AXIS-NOVA 및 Ultra DLD, Kratos) 분석을 수행하여 C, Fe 및 O 원소의 밴드 구조를 식별했다. Dimension P1 Raman spectroscopy(Lambda Solution Co., USA)분석은 고체 복합재료에서 분자의 진동 모드를 조사하기 위해 수행되었다.

[0077] 1.4. 아마란스 촉매 분해 실험

[0078] 아마란스 제거 실험은 2L 호박색 유리병(500nm UV 보호)을 사용하여 25℃에서 수행되었으며, 여기에 0.02g의 고체 복합재료를 아마란스와 SPS(marant concentration = 8.9 mg L⁻¹; SPS concentration = 1-8 mM; initial pH = 3-11)를 함유한 현탁액에 첨가되었다. 미리 정해진 시간 간격으로 3mL의 상층액을 병에서 수집하고 1mL의 2M EtOH 용액을 스파이킹하여 즉시 원치했다. 아마란스의 잔류 농도는 UV-visible spectrometer(UV-1800, SHIMADZU, Japan)로 측정하였고 흡광도는 260-800 nm 파장에서 측정하였다(피크는 521.5 nm에서 검출됨). 3분 동안 아마란스의 분해 동역학을 유사 1차 동역학 모델에 맞추었다. 아마란스 분해에 관여하는 우세한 라디칼 종을 결정하기 위해 라디칼 스캐빈저(1 M의 EtOH 및 t-BuOH)를 사용하여 라디칼 퀸칭 실험을 수행하였다. 라디칼 퀸칭 반응에서 EtOH는 $\cdot OH$ 및 $SO_4^{\cdot -}$ 에 대한 라디칼 제거제이고 t-BuOH는 $\cdot OH$ 에 대한 라디칼 제거제이다.

[0079] 10회의 아마란스 제거 실험을 수행하여 복합재료의 수명을 평가하였다. 모든 실험은 이중으로 수행되었다. 아마란스 제거 과정에서 Fe 소모량을 조사하기 위해 반응 전후에 용존 Fe 이온 농도를 측정하여 마이크로웨이브 처리(Ethos 1600, Milestone, Italy)를 통해 P2G1/900에 존재하는 Fe 함량을 추정했다. 용액 내 Fe 농도는 Optima 5300 DV ICP-OES(PerkinElmer, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0081] 2. 결과

[0082] 2.1. PE, goethite 및 PE/goethite의 열화학적 변환

[0083] 시료의 열분해 특성을 알아보기 위해 PE, goethite, P1G1에 대한 TGA 실험을 수행하였으며, 이들의 열분석도(TG) 및 차동 열분석도(DTG) 곡선을 도 1에 나타냈다. 도 2의 (a)와 같이, PE의 열분해는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리스티렌을 포함한 다른 유형의 플라스틱의 전형적인 질량 감소 패턴을 보여주었다. DTG 곡선에서 유일한 피크는 PE의 질량 감소의 거의 100%가 발생한 330-500℃에서 관찰되었으며, 이는 PE의 모든 탄소 사슬이 열적으로 분해되고 탄화수소가 gas 또는 liquid-phase 물질로 전환되었음을 시사한다. 이전 연구에 따르면 500℃에서 PE의 열분해로 인한 오일 및 가스의 질량 수율은 각각 60.7 및 39.1%인 반면 차르는 질량 손실의 0.2%를 차지하는 것으로 나타났다. PE 열분해에서 발생하는 기체 생성물은 H₂, CO 및 C₁-C₄ 탄화수소로 보고되고 액체 생성물은 C₂₀-C₃₅ 탄화수소로 보고되었다. 고타이트의 TGA에서는 230-310℃에서 DTG 곡선에서 9.8 질량%의 질량 손실로 작은 피크가 관찰되었다(도 2의 (b)). 이는 온도 범위에서 발생했을 가능성이 있는 α -FeO(OH)의 상 변환을 의미한다. 무산소 조건에서 고타이트의 가열은 Fe의 이온가의 변화로 이어지지 않기 때문에 고타이트 질량의 감소는 탈수 반응에 기인하여 Fe₂O₃ 상을 형성하기 때문일 수 있다. 열처리 동안 고타이트의 질량 손실과 더 가벼운 광물상의 형성은 α -FeO(OH)(88.858g mol Fe⁻¹)보다 Fe₂O₃(79.85g mol Fe⁻¹)의 더 낮은 분자량과 일치한다. 구체적으로, 가열 중 질량 감소(9.8 질량%)는 두 광물의 분자량 차이(10.1 질량%)에 상당히 근접하였다. 혼합물 시료(P1G1)의 TGA에서 PE(330-500℃)와 고타이트(230-310℃)의 두 특성 피크가 별도로 관찰되었다(도 2의 (c)). 또한 730℃에서 약간의 질량 감소가 새로 관찰되었는데, 이는 PE 존재하의 고타이트에서 Fe의 상전이를 나타낸다. 공동 열분해에 의한 고타이트의 상전이를 알아보기 위해 char 시료(goethite/900)를 XRD 분석하여 그 결과를 도 3에 나타냈다. 고타이트의 열분해에서 얻은 시료는 Fe₂O₃에 해당하는 피크를 나타냈다(hematite, 2 θ = 24.1, 33.1, 35.6, 39.0, 40.8, 49.4, 54.1, 57.6, 62.4, 64.0, 70.0, 72.0, 75.4, 77.8). 이는 도 2의 (a)의 TGA 결과와도 일치한다. PE/고타이트 혼합물(P1G1, P2G1 및 P3G1)의 열분해에서 얻은 샘플의 XRD 결과는 FeO(2 θ = 36.1, 42.0, 61.0) 및 금속 Fe 상(2 θ = 44.7, 65.0)에 할당된 새로운 피크를 보여주었다. 이들 피크는 PE와 고타이트의 혼합비가 2:1의 혼합비로 증가함에 따라 더욱 분명해졌지만, 3:1의 비율로 추가 증가는 피크 강

도의 점진적인 증가를 초래하지 않았다. 환원된 Fe 상의 형성은 PE의 열 분해로 인한 환원 가스(즉, H₂ 및 CO)의 생성과 관련될 수 있으며, 이는 차례로 고타이트를 더 낮은 산화 상태로 환원시킨다. 이러한 현상은 PE의 양이 증가함에 따라 더욱 분명해졌다. XRD 결과에서도 온도가 증가함에 따라 고타이트 → α-Fe₂O₃(헤마타이트) → Fe₃O₄(마그네타이트) → FeO(뷔스타이트) → Fe⁰(0가 철) 순으로 Fe의 상전이가 발생함을 나타냈다(그림 2b). 구체적으로, FeO(OH)는 탈수에 의해 <250℃에서 열적으로 α-Fe₂O₃로 변환다. 그런 다음, α-Fe₂O₃는 환원 가스(H₂ 및 CO)와의 반응을 통해 <600℃에서 Fe₃O₄ 및 FeO로 환원되고, 이어서 600-900℃에서 가스에 의해 Fe⁰로 추가 환원된다. 이 결과는 온도와 PE 로딩 모두가 열분해 과정에서 Fe의 상전이를 제어하는 중요한 매개변수임을 시사한다.

[0085]

2.2 복합재료의 물리화학적 특성

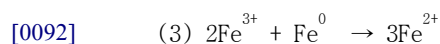
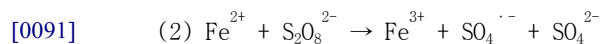
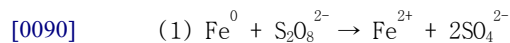
[0086]

P1G1/900, P2G1/600 및 P2G1/900의 XPS 분석을 수행하여 복합재 표면의 원소 정보를 얻었다(도 4). P1G1/900 및 P2G1/900의 Fe 2p 스펙트럼(705-730 eV)에서 711 및 723.9 eV에서 관찰된 두 개의 큰 피크는 각각 Fe 2p_{3/2} 및 Fe 2p_{1/2}를 나타낸다(도 4 (a)). 718.5 eV에서 관찰된 뚜렷한 피크는 Fe⁰에 해당한다. 711 및 723.9 eV에 표시된 넓은 피크는 각각 710.2 및 713 eV 및 725 및 728 eV로 분할되었다. 710.2 및 725 eV의 피크는 Fe²⁺의 특징적인 피크를 나타내는 반면, 713 및 728 eV의 피크는 Fe³⁺의 존재를 나타내며, 이는 Fe⁰의 표면이 Fe(II)/Fe(III)로 구성된 산화물 층으로 덮여 있음을 시사한다. P2G1/600의 경우 Fe⁰ 상(718.5 eV)에 해당하는 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 900℃에서 Fe⁰의 형성을 보여주는 XRD 결과와 일치한다. C 1s 스펙트럼에서 3개의 주요 피크가 284.5, 285.2 및 286.4 eV에서 관찰되었다(도 4(b)). 284.5 eV에서 관찰된 피크는 흑연질 탄소의 sp² 결합에 해당한다. 285.2 및 286.4 eV의 두 피크는 각각 C-O 및 C=O 결합에 해당한다. P2G1/900에 대한 C_{sp2}/C_{total} 값(0.473)은 P1G1/900(0.409)에 대한 값보다 상대적으로 높았으며, 이는 전자의 탄소가 후자보다 더 탄화도가 더 높다는 것을 시사한다. 복합재의 탄소 특성에 대한 자세한 정보를 얻기 위해 비교 목적으로 활성탄과 함께 고타이트/900, P1G1/900 및 P2G1/900의 라만 분석을 수행했다(도 5). goethite/900의 경우 223, 245, 286, 408, 492, 607 및 1307 cm⁻¹에서 여러 피크가 관찰되었다. 223과 492cm⁻¹의 두 피크는 A_{1g} 포논 모드에 해당하는 반면, 245, 286, 408, 607cm⁻¹의 다른 피크는 E_g 진동에 해당한다. A_{1g} 포논 모드와 E_g 진동의 피크는 적철광의 대칭 포논 모드를 나타내는 좋은 지표이다. 활성탄, P1G1/900 및 P2G1/900의 경우 1320(D 밴드) 및 1560(G 밴드) cm⁻¹에서 흑연질 탄소의 두 가지 특징적인 피크가 일반적으로 관찰되었으며 전자는 장애/결함과 관련되고 후자는 다음과 관련이 있다. 탄소의 따라서 D 밴드와 G 밴드의 강도비(I_D/I_G)는 흑연질 탄소 구조의 비정질 정도를 반영하는 지표이다. 활성탄 및 P1G1/900의 ID/IG 값은 각각 1.08 및 1.23으로 계산되어 활성탄보다 P1G1/900에서 탄소의 비정질 특성이 더 많이 나타난다. 한편, 활성탄과 P2G1/900 사이의 유사한 I_D/I_G 값(1.07)은 P2G1/900의 탄소가 활성탄과 유사한 흑연 특성을 가짐을 시사한다. 활성탄과 P2G1/900에서 2500-3000 cm⁻¹에서 관찰된 넓은 피크는 흑연 탄소 시트의 층으로 인한 것 같다. 또한, P2G1/900의 더 높은 흑연화 정도는 P1G1/900(0.409)에 비해 Csp2/Ctotal(0.473)의 더 높은 값과 일치한다. P1G1/900 및 P2G1/900의 스펙트럼에서 655cm⁻¹에서 관찰된 새로운 피크는 FeO의 존재로 인한 것으로 여겨진다. 상대적으로 낮은 표면적(SA)(2.66 m² g⁻¹)을 갖는 열분해된 흡착-탈착 패턴의 질소 흡착-탈착 등온선 플롯은 다른 산화철 상에 공통된다. PE/고타이트 혼합물 샘플(P2G1)의 경우 600℃까지의 열분해는 SA가 21.9m² g⁻¹로 증가하고 총 공극 부피(TPV)가 0.092cm³ g⁻¹로 증가하여 차르에 우수한 다공성을 생성했다. 그러나 최종 온도를 900℃까지 증가시키면 SA가 1.33(P1G1/900) 및 4.63 m² g⁻¹(P2G1/900)으로 감소했다. 특히, P1G1/900은 0.0029 cm³ g⁻¹로 가장 낮은 TPV를 나타내어 고온이 다공성 구조의 붕괴를 야기함을 시사한다. 그러나 P2G1/900(0.023 m² g⁻¹)의 TPV가 goethite/900(0.0092 cm³ g⁻¹)보다 높았으며, 이는 열분해 후 형성된 탄소층이 여전히 다공성 구조의 발달에 기여함을 의미한다. P2G1/900. 또한, P2G1/900의 질소 흡탈착 곡선은 H3형 패턴을 따랐는데, 이는 흑연질 탄소의

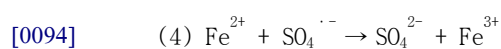
슬릿 형태와 경사 판 구조에 기인한다. goethite/900, P1G1/900, 및 P2G1/900의 기공 크기 분포는 서로 큰 차이가 없었고, 기공은 표면에 균일하게 발달하였다. goethite/900의 FESEM 이미지는 α -Fe₂O₃로 여겨지는 바늘 모양의 입자를 보여주었다. 한편, P1G1/900의 FESEM 이미지는 둥근 형태의 표면(즉, Fe의 공통 표면)을 갖는 골재의 형태를 나타내었고, 이는 P1G1/900의 적은 다공성/표면적을 나타내는 BET 결과와 잘 일치한다. 한편, P2G1/900은 탄소로 추정되는 층 사이에 끼워진 원형 재료(즉, Fe⁰)를 보유했다.

[0088] 2.3. 아마란스(amaranth) 분해

[0089] 아마란스 분해에 대한 복합재의 촉매 능력은 수조 실험(복합재: 0.1g L⁻¹, SPS: 4mM, 아마란스: 8.9mg L⁻¹)에서 평가되었으며, 동역학 실험 결과는 도 8에 나타나있다. 고타이트/900 존재하의 아마란스 제거는 무시할 만했으며, 이는 아마란스의 분해/흡착이 일어나지 않았음을 나타낸다. P2G1/600의 존재 하에 아마란스의 제거는 10분 반응에서 단지 7.04%였다. XRD 분석은 자철석이 S₂O₈²⁻를 활성화하여 라디칼을 생성할 수 있는 P2G1/600의 주요 상으로, 주요 산화철 상임을 나타낸다. 그럼에도 불구하고 아마란스 산화는 매우 낮았다. 이는 과도한 탄소층이 자철광에 대한 보호 장벽으로 작용하고 S₂O₈²⁻의 접근을 제한하기 때문일 수 있다. 흑연질 탄소 표면에 대한 흡착을 통한 아마란스 제거는 미미한 것으로 나타났다(즉, S₂O₈²⁻가 없을 때 아마란스 제거는 13%)(도 8(b)). 따라서 아마란스 제거는 주로 S₂O₈²⁻ 활성화에 의해 생성된 라디칼에 의한 산화를 통해 진행되었다고 가정한다. 따라서, P1G1/900 및 P2G1/900 존재하의 아마란스 농도는 반응 5분 이내에 급격히 감소하여 900℃에서 새로 형성된 금속상(FeO 및 Fe⁰)이 라디칼 생성을 촉매하는데 효과적임을 시사한다. P2G1/900(k_{obs} = 1.07 min⁻¹)에 의한 유사 1차 제거 동역학은 P1G1/900(k_{obs} = 0.26 min⁻¹)에 의한 것보다 상대적으로 빨랐다. 이 관찰은 P2G1/900의 Fe⁰ 입자는 높은 SA 및 TPV에 의해 보다 고르게 분산되고 탄소 매트릭스에 갇혀있음을 시사한다. 또한 P2G1/900의 탄소는 탄화 정도가 높기 때문에 전자를 아마란스로 옮기는 데 더 도움이 된다고 추론할 수 있다. Fe-탄소 복합체의 존재 하에서 S₂O₈²⁻ 활성화와 관련된 가능한 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다(Eqs. (1)-(3)).



[0093] 복합재에서 Fe⁰의 존재 및 반응 후의 용해된 Fe 이온 검출(0.1g L⁻¹ P2G1/900 존재 시 6mg L⁻¹ Fe 이온)은 S₂O₈²⁻ 활성화에 대한 두 철상의 균일한 기여를 나타낸다. S₂O₈²⁻ 활성화를 통해 생성된 라디칼이 주로 아마란스 제거에 관여하는지 확인하기 위해 추가 실험을 수행했다(도 8(b)). P2G1/900이 없으면 아마란스는 10분 동안 거의 손상되지 않은 상태로 남아 있는데, 이는 S₂O₈²⁻ 자체가 아마란스를 제거할 수 없음을 시사한다. SPS가 없는 경우 10분에 아마란스 제거율은 13%로 복합재료의 탄소상 흡착에 기인한다. 이러한 결과는 아마란스 제거가 주로 S₂O₈²⁻ 활성화의 라디칼과 관련된 반응에 의해 주도되었음을 나타낸다. 한편, 생성된 SO₄^{·-}는 Fe²⁺와의 부반응에 의해 소모되어 라디칼에 의한 아마란스 산화를 잠재적으로 감소시킬 가능성이 있다.



[0095] (E)-3-oxo-4-((4-sulfonatophthalen-1-yl)-3, 4-디히드로나프탈렌-2,7-디술포네이트, (Z)-4-히드라조노-3-옥소-3,4-디히드로나프탈렌-2,7-디술포네이트, 나프탈렌-1-술포네이트, 1-아미노나프탈렌-2,3,6-트리올, 나프탈렌-2,3,6-트리올, 피로카테콜, 벤젠은 이후 저분자 화합물로 분해되며, S₂O₈²⁻의 활성화에 의한 아마란스의 분해

경로는 그림 S2와 같다. 다른 촉매와 P2G1/900의 촉매 성능을 비교하기 위해, 아마란스 분해에 사용된 촉매 및 촉매 성능을 표 1에 나열했다.

[0096] 표 1은 본 연구와 타 연구기관에서 제작한 촉매의 촉매반응을 통한 수중 amaranth 제거능력 비교를 나타낸다.

표 1

[0097]

촉매	실험조건	반응시간/제거율	참조
S/N doped Co/Fe-carbon composite	황산염기반 고도산화처리 촉매: 0.05g/L 산화제(Peroxymonosulfate): 100mg/L Amaranth: 50mg/L	30분/~99.9%	Prussian Blue Analogue-derived co/fe bimetallic nanoparticles immobilized on S/N-doped carbon sheet as a magnetic heterogeneous catalyst for activating peroxymonosulfate in water Chemosphere, 244 (2020), Article 125444
Ag loaded g-C ₃ N ₄	광촉매 반응 촉매: 0.2g/L Amaranth: 1.5 X 10 ⁻⁵ M	4시간/~70%	Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation and disinfection activities of oxidized porous g-C ₃ N ₄ by loading Ag nanoparticles Catal. Today, 332 (2019), pp. 227-235
Cobalt ferrite@carbon nanofiber	황산염기반 고도산화처리 촉매: 0.1g/L 산화제(Peroxymonosulfate): 200mg/L Amaranth: 50mg/L	20분/~99.9%	Cobalt ferrite nanoparticles supported on electrospun carbon fiber as a magnetic heterogeneous catalyst for activating peroxymonosulfate Chemosphere, 208 (2018), pp. 502-511
Ferrocene-chitosan composite	황산염기반 고도산화처리촉매: 0.25g/L 산화제(Peroxymonosulfate): 200mg/L Amaranth: 50mg/L	120분/~95%	Ferrocene-modified chitosan as an efficient and green heterogeneous catalyst for sulfate-radical-based advanced oxidation process Carbohydr. Polym., 173 (2017), pp. 412-421
Fe-carbon composite	황산염기반 고도산화처리촉매: 0.1g/L 산화제(persulfate): 4mg/L Amaranth: 50mg/L	20분/~99.9%	This study

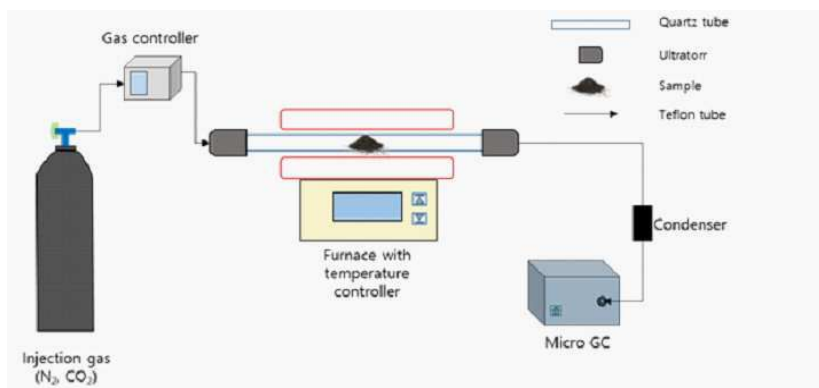
[0098]

다른 연구에서는 S/N 도핑된 Co/Fe-탄소 복합재, Ag 로드 C /N 복합재, Co-Fe-탄소나노섬유, 페로센-키토산 복합재 등이 아마란스의 황산염 활성화 또는 광촉매 분해 촉매로 사용되었다. 이들 연구에서 90% 이상의 제거 효능은 20-120분 이내에 달성되었다. 한편, 아마란스는 P2G1/900에 의해 더 짧은 시간안에 완전히 제거되었다. 이전 연구에 따르면 S₂O₈²⁻의 촉매 활성화는 ·OH와 SO₄^{·-}를 모두 생성할 수 있다. 어떤 라디칼이 아마란스 분해에 지배적으로 기여하는지 알아보기 위해 두 가지 라디칼 제거제(EtOH 및 t-BuOH)를 사용하여 라디칼 quenching 실험을 수행했다. EtOH는 ·OH 및 SO₄^{·-} 모두를 제거하는 역할을 할 수 있으며 t-BuOH는 ·OH만 제거할 수 있다. 라디칼 퀀칭 실험의 결과는 도 9에 나타내었다. 아마란스는 라디칼 스캐빈저가 없는 P2G1/900 기반 S₂O₈²⁻ 활성화

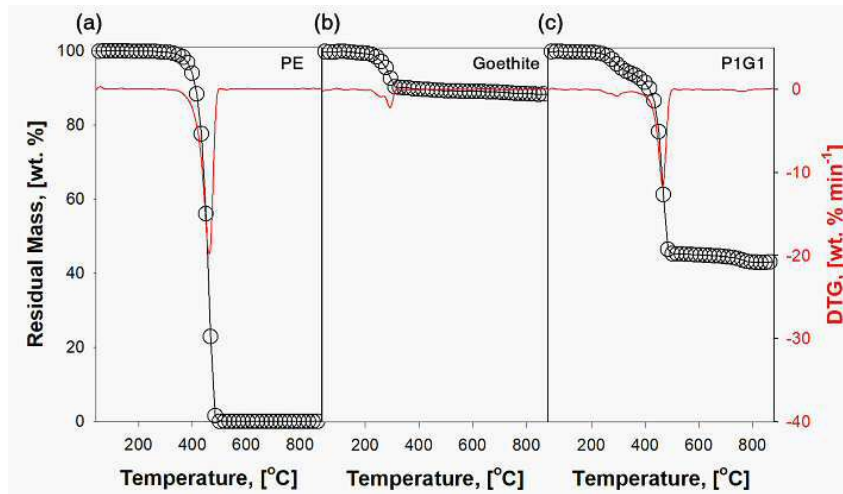
시스템에서 5분 이내에 완전히 제거되었다. 1M EtOH의 첨가는 생성된 $\cdot\text{OH}$ 및 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 라디칼을 제거함으로써 제거 효율을 15%로 크게 감소시켰고, 1M t-BuOH의 주입은 $\cdot\text{OH}$ 라디칼만을 고갈시킴으로써 제거 효율을 65%로 감소시켰다. 흡착이 전체 제거의 15%를 차지한다고 가정하면, quenching agent를 사용하지 않은 반응과 t-BuOH를 사용한 반응 간의 아마란스 제거 차이는 20%인 반면, t-BuOH를 사용한 반응과 EtOH를 추가한 반응 간의 차이는 50%였다. 이 결과는 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 라디칼이 아마란스 분해의 지배적인 산화제임을 시사한다. 최적의 아마란스 제거 조건을 찾기 위해 다양한 용액 pH와 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 농도에서 촉매 실험을 수행했다. pH 3과 4.3에서 아마란스 제거율은 상대적으로 비슷했으며, k_{obs} 값은 각각 1.08 및 1.14 min^{-1} 이었다. (도 9). 그러나 k_{obs} 값은 pH 7.8에서 0.27 min^{-1} , pH 11에서 0.09 min^{-1} 로 감소했다. 높은 pH에서 반응의 감소는 OH^- 증가에 대한 반응으로 P2G1/900의 음전하 밀도 증가로 인한 것 같다. 음전하는 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 이온을 반응성 부위에서 반사시켜 라디칼 생성을 억제한다. 다양한 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 농도에서 k_{obs} 값은 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 농도가 1mM에서 4mM으로 증가할 때 0.19에서 1.07 min^{-1} 로 증가했다(도 9). 이 관찰은 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 의 더 많은 활성화로 인한 라디칼 생성 증가로 설명할 수 있다. 그러나 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 농도를 8mM로 추가로 증가시켜도 k_{obs} 값이 증가하지 않았으며, 이는 반응이 P2G1/900의 촉매 표면에 의해 제한되었음을 시사한다. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 활성화 시스템의 성공은 촉매의 수명에 크게 좌우된다. P2G1/900의 활성제로 반복 사용 시의 수명을 조사하기 위해 아마란스 농도와 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 농도를 각각 10 mg L^{-1} 과 4mM으로 설정한 조건에서 10주기의 분해 실험을 반복하여 재사용성 시험을 하였다(도 10). 첫 번째 사이클에서 아마란스 제거는 10분 이내에 완료되었다. 제거 효율은 후속 주기에서 점차 감소하여 10번째 주기에서 92.7%를 기록했다. 복합체의 제거 효율 감소는 복합체로부터의 Fe 손실(10번째 사이클 후 Fe 침출 농도 10 mg L^{-1}), 흡착 부위 포화 및 Fe 표면의 점진적인 비활성화와 관련이 있을 수 있다. 아마란스의 일부는 첫 번째 사이클에서 흡착을 통해 제거될 수 있었지만 제거는 사용 가능한 흡착 사이트가 다음 사이클에서 포화된 후 분해 반응에 전적으로 의존했다. 또한, 이전 주기에서 복합 표면 에 흡착된 분해 중간체는 경쟁적으로 아마란스의 흡착을 억제할 수 있다.

도면

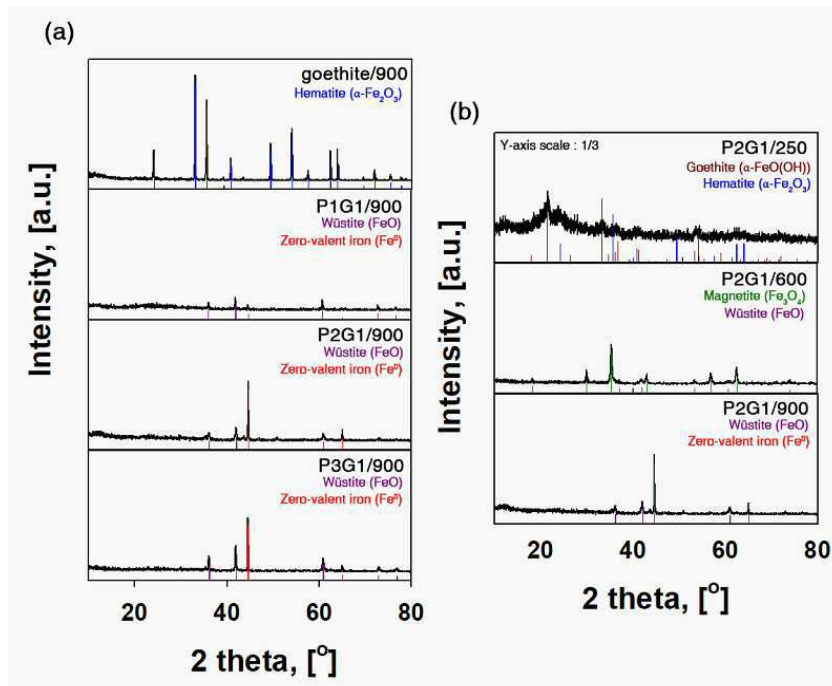
도면1



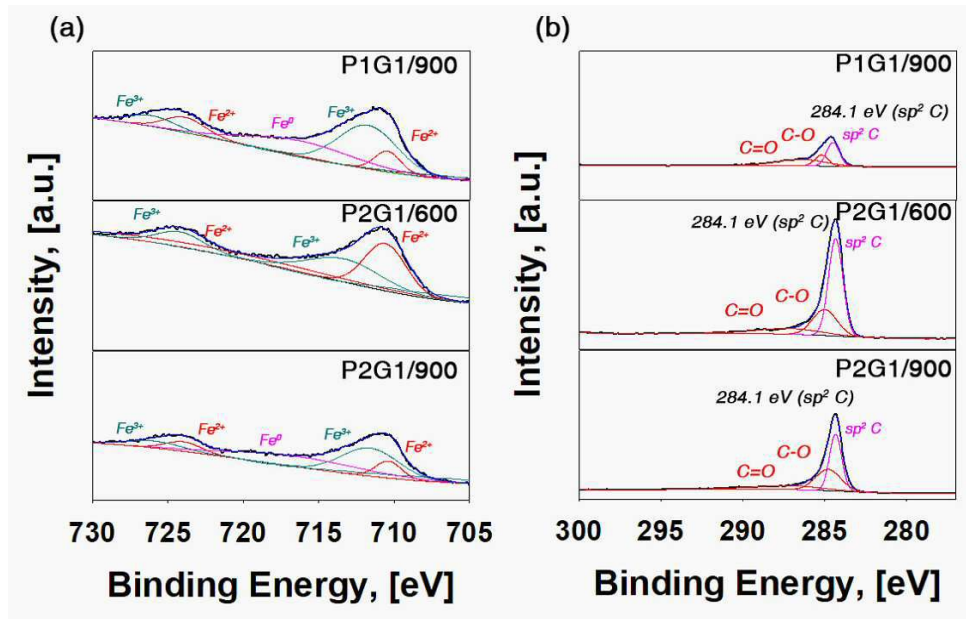
도면2



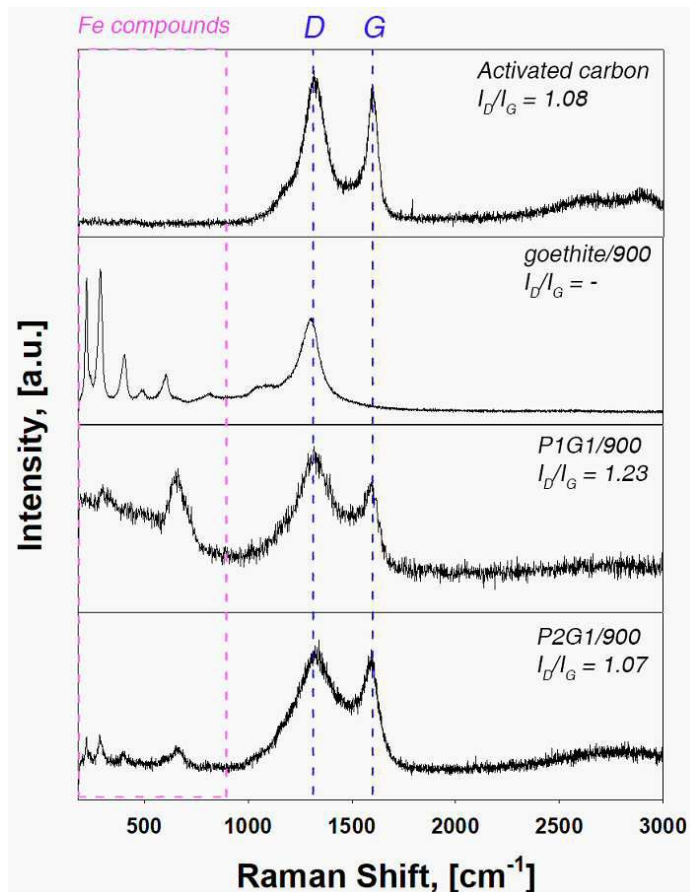
도면3



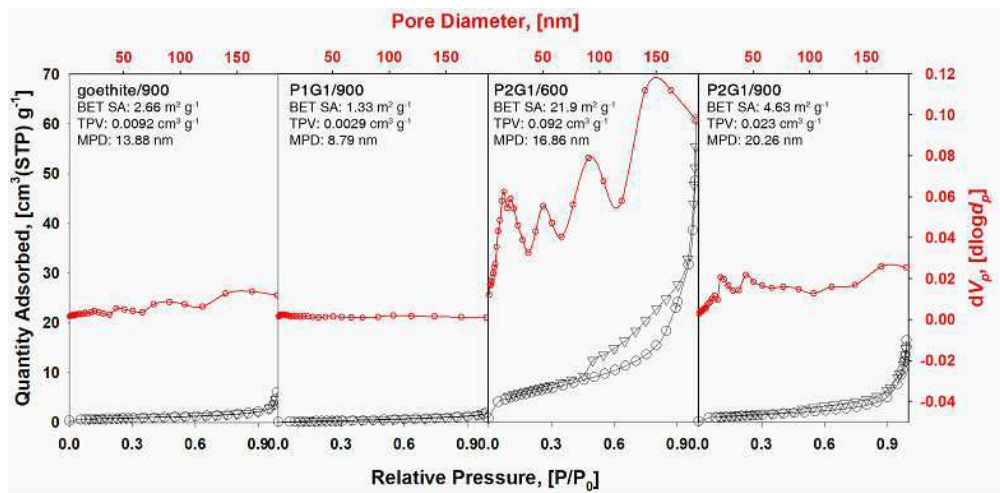
도면4



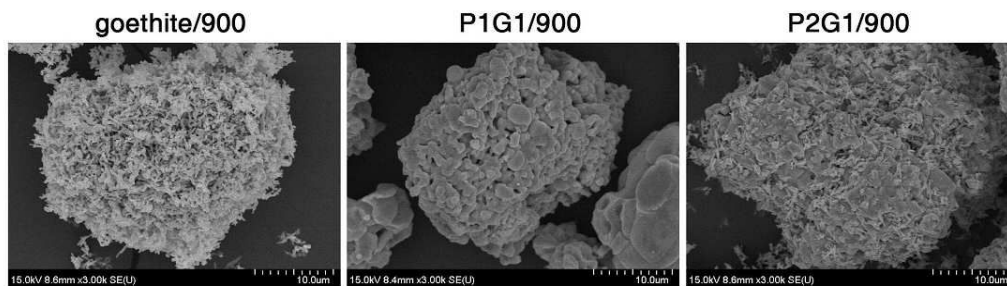
도면5



도면6



도면7



도면8

