



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월22일
(11) 등록번호 10-1433332
(24) 등록일자 2014년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/10 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01) C02F 1/48 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0028682
(22) 출원일자 2013년03월18일
심사청구일자 2013년03월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110067628 A
KR1020110131664 A
KR100432466 B1
KR100701627 B1

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
자페르 야부즈
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
하스무크 파텔
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
변지혜
서울특별시 마포구 만리재로 74, 203동 1402호 (신공덕동, 신공덕2차삼성래미안)
(74) 대리인
이처영

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최봉돈

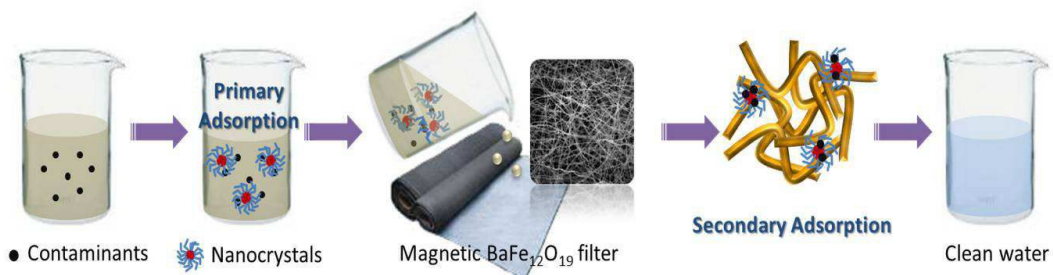
(54) 발명의 명칭 **바륨 헥사페라이트 나노섬유필터 및 이를 이용한 중금속 제거 및 자성 나노 입자 분리 방법**

(57) 요약

본 발명은 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터 및 이를 이용한 중금속 분리방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 나노섬유 중 가장 높은 수준의 포화자성을 나타내는 바륨헥사페라이트 나노섬유를 이용하여 비소를 흡착한 자철석 나노입자를 수용상에서 분리하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 높은 자성을 띄어 수용상에서 자철석 입자를 완벽하게 분리할 수 있으며, 필터형태로 조적이 가능하기 때문에 연속공정방식을 도입할 수 있다는 점에서 상업화의 가능성이 높다. 또한, 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 합성이 용이할 뿐 아니라, 재료 및 생산비용이 매우 낮기 때문에 실질적인 수처리 현장에 사용할 수 있어, 비소중독문제가 심각한 일부 개발도상국가에 저비용으로 공급될 수 있다는 점에서 유용하다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는 바륨 헥사페라이트(Barium HexaFerrite, BaFe₁₂O₁₉) 나노섬유의 제조방법:

- (a) 질산철, 질산바륨, 고분자, 계면활성제 및 용매를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 방사용액을 전기방사하여 바륨 헥사페라이트/고분자 복합 나노섬유를 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 복합 나노섬유를 열처리하여 고분자를 제거하고 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 제조하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계 방사용액의 조성비는 상기 고분자 100중량부에 대하여, 질산바륨 0.05~5 중량부, 질산철 1~20 중량부, 계면활성제 0.1~5 중량부인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐아세테이트, 폴리우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 폴리에테르우레탄, 셀룰로오스유도체, 폴리메틸메스아크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리아마이드으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 트리톤 엑스백(Triton X-100), 가넥스(Ganax), 전분, 단당류(monosaccharide), 다당류(polysaccharide), 도데실 벤젠 설펜산나트륨 (sodium dodecyl benzene sulfonate, NaDDBS), 도데실 설펜산나트륨(sodium dodecylsulfonate, SDS), 4-비닐벤조산 세실 트리메틸암모늄(cetyltrimethylammounium 4-vinylbenzoate), 파이렌계 유도체(pyrene derivatives), 검 아라빅(Gum Arabic, GA), 나피온(nafion) 및 이들의 혼합물, 리튬 도데실 설펜레이트(Lithium Dodecyl Sulfate, LDS), 세실트리메틸 암모늄클로라이드(Cetyltrimethyl Ammonium Chloride, CTAC), 도데실-트리메틸 암모늄브로마이드(Dodecyl-trimethyl Ammonium Bromide, DTAB), 펜타옥소에틸렌도실 에테르(Pentaoxoethylenedocylether), 텍스트린(polysaccharide, extrin), 및 에틸렌 셀룰로오스(ethylene cellulose)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 트리톤 엑스백(Triton X-100)인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페

라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 용매는 물, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 에틸렌 글리콜, 폴리 에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 클로로포름, 증류수, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크릴로니트릴, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 메틸렌클로라이드, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르(dieethylene glycol methyl ethyl ether), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 공용매, 아마이드 계열의 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 수산화암모늄 염산(NH₂OH)(HCl)수용액, 알파-테피놀(Terpinol), 클로로포름(chloroform), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 포름산(formic acid), 니트로에탄(nitroethane)BBB, 2-에톡시 에탄올(2-ethoxy ethanol), 2-methoxy ethanol, 2-부톡시 에탄올(2-butoxy ethanol), 2-메톡시 프로판올(2-methoxy propanol), 에틸렌 글리콜, 아세톤, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 클로로포름, 증류수, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크릴로니트릴, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 메틸렌클로라, 2-메톡시 에탄올(2-methoxy ethanol), 감마-부티로락톤(γ -Butyrolactone, GBL), 벤질 벤조에이트(Benzyl Benzoate), 1-메틸-2-피롤리돈(1-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), N,N-Dimethylacetamide (DMA), 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone (DMEU), 1-Vinyl-2-pyrrolidone (NVP), 1-Dodecyl-2-pyrrolidinone (N12P), N,N-Dimethylformamide (DMF), Dimethyl sulfoxide (DMSO), Isopropanol (IPA) 및 1-Octyl-2-pyrrolidone (N8P) 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유 제조방법.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 있어서, 상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 복합 나노섬유에 대한 열처리는 450 내지 850℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노섬유의 포화자성은 71.96 emu g⁻¹인 것을 특징으로 하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되고, 포화자성은 71.96 emu g⁻¹인 바륨 헥사페라이트 나노섬유.

청구항 12

제11항의 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 함유하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터.

청구항 13

다음 단계를 포함하는 중금속 오염수로부터 중금속을 분리하는 방법:

- (a) 중금속 오염수에 자철석 나노입자를 첨가하여, 중금속을 상기 자철석 나노입자에 흡착시키는 단계; 및
- (b) 제12항의 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 이용하여 중금속이 흡착된 자철석 나노입자를 분리하는 단계.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 중금속은 비소(As), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 안티몬(Sb) 및 비스무트(Bi)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 중금속 오염수로부터 중금속을 분리하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터 및 이를 이용한 중금속 분리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 나노섬유 중 가장 높은 수준의 포화자성을 나타내는 바륨헥사페라이트 나노섬유를 이용하여 비소 등 중금속이 흡착된 자철석 나노입자를 수용상에서 완벽히 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 들어 휴·폐광산 부근의 토양 및 지하수에서 비소를 포함한 중금속들에 의한 오염 문제가 날로 심각해져가고 있다. 중금속 오염에 의한 동식물 및 사람에 대한 피해는 이미 널리 알려져 있는 사실이지만, 이들 중금속 중에서 특히 비소는 매우 맹독성인 물질로서, 인체에 흡수될 경우 치명적인 피해를 입힐 수 있다. 비소 중독으로 인하여 야기될 수 있는 증상으로는 피부암, 혈관 장애, 신경염, 간출혈 등의 장애가 있으며, 비화수소의 경우 이를 극미량만 흡입하여도 사망으로까지 이르게 되는 등 매우 위험한 물질인 것으로 공지되어 있다.

[0003] 이러한 비소에 의한 피해가 세계적으로 보고되고 있어, 비소의 허용수치가 감소되어 왔다. 세계보건기구(WHO)는 1993년 식수 내 비소의 최대허용수치를 10ug/L로 감소시켰고, 2001년 미국 환경보호청(EPA)도 비소 최대 오염수치를 10ug/l로 확정하였다.

[0004] 일반적으로 비소는 자연계에 많은 양으로 존재하지는 않으며, 더욱이 그 유해성으로 인하여 현재 그 사용 빈도는 급격히 감소하는 추세에 있다. 그러나 구리, 아연 등의 제련 공정에서는 여전히 비소가 함유된 폐기물이 발생하고 있으며, 또한 예전의 금 광산 및 금속 광산을 개발하는 경우, 선광 공정에서 발생하는 광미(鑛尾) 등에 비소가 함유되는 경우도 많다. 그 외에 비소는 반도체 원료로서 또는 제조공정 상의 첨가 물질로서 사용되기 때문에, 비소를 함유하는 산업폐기물 및 일반폐기물의 발생량은 반도체 산업의 발전과 함께 앞으로도 꾸준히 증가할 것으로 예상된다.

[0005] 상기와 같은 비소를 제거하는 방법에는 공침·침전법, 이온교환(Ion exchange)법, 역삼투여과(Reverse osmosis)법, 나노여과(Nanofiltration)법, 전기투석(Electrodialysis reversal)법 및 흡착법 등이 있다.

[0006] 상기한 방법 중 공침·침전법은 pH 조절을 통하여 비소이온을 불용성상태로 변환시켜 침전·제거하는 방법으로 침전을 보다 효과적으로 일으키기 위하여 응집보조제를 첨가하여 공침을 유도하기도 한다. 이때, 응집보조제로는 철(Fe), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 바륨(Ba), 알루미늄(Al) 등의 금속 수산화물이 사용된다.

[0007] 이온교환법은 이온교환이 가능한 물질(교환물질)이 표면에 도포된 이온교환수지를 이용하는 방법으로 이온교환수지의 표면에 도포된 교환물질의 이온과 비소이온 사이에 이온교환(가역반응)이 이루어짐으로써 비소를 제거하는 방법이다. 이온교환수지의 표면에 도포되는 교환물질로는 이온교환이 용이한 물질인 나트륨(Na)이 사용된다.

- [0008] 이 외에 역삼투압법은 비소의 통과가 가능한 투과막을 구비한 후 삼투압 이상의 압력을 가하여 비소를 제거하는 방법이고, 나노여과법은 나노크기의 공극을 가진 매질을 통하여 비소를 분리하는 방법이며, 전기투석법은 이온 교환막을 사이에 두고 양극과 음극을 교번으로 설치한 후 전원을 인가하여 비소를 분리·제거하는 방법이다.
- [0009] 그러나 상기한 여러 가지 방법은 각각 다음과 같은 문제점을 가지고 있다. 공침·침전법의 경우 오염수 내의 비소 농도에 따라 제거약품의 양을 달리하여 최적의 제거효율을 얻을 수 있으나 침전물질의 이차적인 제거가 필요한 단점이 있고, 이온교환법 또는 흡착법의 경우 비소의 처리효율이 저하된 매질(이온교환수지 또는 활성알루미늄이나 충전·도포된 부재)을 자주 교환해줘야 하며 처리비용이 고가인 단점이 있다. 그리고 역삼투여과법 또는 나노여과법의 경우 고가의 처리비용과 함께 투과막 또는 담체에 막힘 현상이 빈번하게 발생하여 공정개선의 필요성이 자주 대두되며, 전기투석법의 경우 에너지 소모량이 과다하고 운전이 까다로우며 일정한 처리효율을 유지하기 어렵다.
- [0010] 상기와 같은 여러 문제점으로 인해 안전하고 값싸게 비소를 제거하는 방법에 대한 요구가 계속되는 가운데, 최근 들어 각광받고 있는 기술이 자성분리방법(magnetic separation)이다.
- [0011] 자성성질을 이용한 자성분리방법(magnetic separation)은 원심분리나 필터보다 훨씬 선택적이고 효율적인 방법이다. 이러한 자성분리방법은 급속히 발전하는 나노 기술과 접목되어 자성의 성질을 갖는 나노 입자를 이용하여, 비소 등의 중금속으로 오염된 식수나 공업용수를 정화하는데 적용되었다.
- [0012] 그러나 자성분리방법은 비소의 흡착에 있어서 뛰어난 방법이지는 하나, 수용상에서 비소를 흡착한 자성물질을 제거하기 위해 높은 자성을 띄는 고가의 장비가 필요하기 때문에, 실제 수처리 현장에 나노입자를 적용하기 어렵다는 문제가 있다.
- [0013] 바륨 헥사페라이트(barium hexaferrite)는 분자식이 $BaFe_{12}O_{19}$ 이고, 구조식이 $BaO_6Fe_2O_3$ 이며 육각의 결정 구조인 M형(magnetoplumbite)의 페라이트로써, 화학적으로 매우 안정하여 저급인 경우 오랫동안 영구 자석용으로 사용되어왔다. 그러나 고급 바륨 헥사페라이트는 SFD(Switching Field Distribution)값이 매우 좁고, 내산화성, 내부식성이 우수한 특징을 가지고 있을 뿐 아니라 자화 용이축이 기관에 수직이기 때문에 수직자성기록이 가능해 차세대 고밀도 자성기록 매체로서 매우 각광 받고 있다. 그러나 이러한 바륨 헥사페라이트는 입자의 크기가 $0.03\sim 0.1\mu m$ 가 되고, 판상비가 3~10정도 여야 하며, 유기 용매에 대한 좋은 분산성을 갖고 있어야 한다.
- [0014] 바륨 헥사페라이트는 보자력(coercivity, Hc), 포화자성(saturated magnetization) 및 전기저항이 높고, 화학적 안정성이 뛰어나 많은 관심이 집중되고 있다. 바륨 헥사페라이트 나노섬유(Barium Hexaferrite nanoFiber)의 자기적 성질은 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 크기, 모양 및 균일성에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 또한, 섬유형태의 자성체는 자성이 증가될 수 있음이 보고된 바 있다. 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 산화철로부터 생성되었기 때문에, 비소에 대한 상당한 친화력을 보일 것으로 예상된다. 실제로, 바륨 헥사페라이트 나노섬유 극미립자는 같은 사이즈의 산화철과 비교하여 더 높은 비소 흡착능을 갖는다. 이러한 자성체로서의 장점이 있음에도, 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 수처리에 적용된 바 없다.
- [0015] 나노섬유란, 섬유의 직경이 1~100 nm이면서, 길이가 직경의 100배 이상인 섬유상 물질로 정의할 수 있다. 좀 더 구체적으로 표현한다면, 나노섬유를 나노구조체 섬유와 나노사이즈 섬유로 분류할 필요가 있다. 나노구조체 섬유란 통상의 섬유상 물질 내부나 표면에 나노가공 기술을 이용하여 새로운 기능을 갖도록 하는 것이며, 나노 사이즈 섬유란, 기존 방사(spinning) 공정의 한계 직경인 1 μm 를 기준으로, 섬유의 직경을 나노섬유의 연장선상에서 서브마이크론(sub-micron) 범위인 1~1,000 nm(1~1 μm) 까지 확장하여 정의하고 있다.
- [0016] 나노섬유는 연신법(drawing), 수형법(template synthesis), 초분자 자기조립법(self-assembly), 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition), 상 분리법(phase separation) 및 전기방사법(electrospinning) 등과 같은 다양한 방법으로 접근을 시도하고 있지만, 기술적, 상업적으로는 아직 초기단계에 머물고 있다. 이러한 방법 중 전기방사법은 양산이나 취급성, 폭넓은 출발물질, 다양한 응용 및 가공 측면에서 가장 광범위하게 연구개발되고 있는 분야이다.
- [0017] 나노섬유(nanofiber)는 기존 의류나 협소한 영역의 산업용에 한정된 용도를 정보기술(Information technology, IT), 생명공학(bio-medical technology, BT), 신재생 에너지(renewable energy), 환경(environment), 실버복지(silver society) 등 전 산업분야로 넓히는 계기가 되고 있다. 미국이나 일본, 독일 등 선진국에서는 막대한 예

산을 들여 많은 연구자를 동원하고, 나노섬유 기술(nanofiber technology)을 고도산업(high technology industry)으로 육성하기 위한 다양한 정책적 지원과 노력을 병행하고 있다.

[0018] 나노섬유는 용융방사(melt spinning)나 용액방사(solution spinning) 등의 전통적인 방법에 의해 제조된 섬유와 비교하여 섬유의 직경을 획기적으로 줄여줌으로써 표면적을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 거대 표면적을 이용하여 많은 이온이나 전하를 전극표면에 흡착시켜 전기용량이 큰 고성능 에너지 저장용 전극이 가능하게 되며, 초정밀센서, 환경정화용 필터, 재생의료 등의 분야에서 보다 소형화, 박형화가 가능하며, 정밀한 구조 설계를 행하여 신기능이 부여된 고기능 재료를 제조하는 것이 가능하게 된다.

[0019] 전기방사는 기본적으로 용액방사(solution spinning) 방법으로, 고분자 용액이나 용융물에 고전압을 가해 마이너스(-) 극이나 접지(earth)로 대전된 표면에 스프레이(spray) 되는 과정에서 용매가 휘발되면서 집전판(collector)에 섬유상 물질이 형성되는 방법이다. 전기방사는 1934년 독일의 A. Formhals에 의해 미국 특허가 최초로 등록되었으며, 1970년대부터 DuPont, Donaldson, 러시아, 미국 등의 몇몇 기업이나 기관에서 연구가 진행되었으나 양산성, 나노기술에 대한 평가, 분석의 한계 및 사업성 등으로 인해 잊혀져 있었다. 그 후 2000년 미국의 나노정책과 함께 새롭게 재점화된 연구 분야이다. 전기방사에 의한 나노섬유의 중요성에도 불구하고 전기방사 과정에 대해서는 여러 측정상의 어려움 때문에 충분한 이해가 진행되지 못했으나, glycerol과 poly(ethylene oxide)/H₂O 용액을 이용해서 Taylor cone의 모양과 유체의 불안정성에 대하여 컴퓨터 모사 결과와 실험치를 비슷하게 접근시키는데 성공하였다(Shin, M. *et al.*, Physics of Fluids, 13:2201, 2001). 여기에서 사용된 용액변수로는 점도, 전기전도도, 유전상수, 표면장력 등이었으며, 공정 변수로는 인가전압의 크기와 용액의 부피유속(volume flow rate)이었다. 일반적으로 전기방사에 영향을 미치는 인자로는 고분자의 종류, 분자량, 분자의 구조, 용액의 농도, 용매의 종류, 인가전압, 표면장력과 전도도, 노즐과 집전체와의 거리, 노즐의 내경, 컬렉터의 모양과 재질, 용액의 공급속도 및 온도나 습도, 기압 등의 방사환경 등을 들 수 있다. 현재까지 약 100여 종류의 천연 및 합성고분자가 전기방사에 의해 섬유화가 진행되는 것으로 알려져 있으며, 유기고분자를 지지체로 사용하여 무기나노섬유를 제조하는 방법 등도 다양하게 소개되고 있다.

[0020] 전기방사장치는 전압이 인가되기 전에는 고분자 용액은 노즐 끝에서, 표면장력 때문에 구형의 방울 형태(액적)로 매달려 있다가 전압이 인가되면서 그 방울의 표면에 전하가 도입되고 액적은 일그러지기 시작한다. 전압이 증가하면서 코로나 방전에 도달하면 방울의 끝 정점부터 분사되어 나가는데 이것을 테일러 콘(Taylor Cone)이라 하고, 그 원뿔의 형상 다음에도 계속해서 유체는 더 가늘어지는데 이런 상태를 정전유체 원추분사(electrohydrodynamic cone-jet)라 한다. 그 분사체가 집속장치에 도달하기 전에 그 유체의 불안정성은 증가하며, 그 불안정성이 고분자 전하를 띤 고체섬유 형태로 집속장치에 집속 된다. 단위 전극간 거리로 환산된 Taylor cone이 형성될 수 있는 코로나 방전이 일어나는 조건은 대략 정전분사(electrospray)의 경우 6~8 kV/cm, 전기방사의 경우 1~2 kV/cm로 알려져 있으나, 노즐과 전극간 거리, Taylor cone이나 코로나 방전 간에는 일정한 경향은 없는 것으로 사료된다. Taylor cone이 형성될 수 있는 액적과 섬유의 직경, 한계 대전량과 표면장력간의 관계는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$d \propto \left(r \epsilon_0 \frac{V}{Q^2} \right)^{1/3}$$

[0021]

[0022] 여기에서 d는 액적의 직경 또는 섬유의 직경, r은 유체의 표면장력, ε은 진공상태에서의 유전률, V는 유속, Q는 액적의 대전량을 의미한다. 즉, 대전량이 많을수록 섬유경은 작아지고, 유속이나 용액의 표면장력이 클수록 섬유경은 증가한다. 또한, 정전스프레이나 전기방사시 코로나 방전이 일어나게 되면 노즐 선단으로부터 이온의 영동에 의해 직하방향으로 흐르는 이온풍이 발생한다. 이때 이온풍의 속도는 대략 0.7~1.2 m/sec이며, Taylor cone으로부터 스프레이 되는 액적의 속도는 6~11.5 m/sec로 알려져 있다. 따라서 전기방사에 의한 나노섬유 제조 시 이온풍과 정전기력에 의한 2가지 영향도 고려할 필요가 있다.

[0023] 나노섬유 1가닥의 용도는 극히 한정되어 있다. 이것을 집합화, 계층화하여 구조제어를 행하고, 1차원(사, 線狀 물질), 2차원(포, 평면화), 3차원(입체)화하면, 다양한 효과가 출현하고, 기능성이 현저하게 향상되어 용도는 비약적으로 확대된다.

[0024] 인모의 경우 대부분 50~120 μm의 범위를 가지며, 전기방사의 경우 조건에 따라 5~500 nm의 범위를 가지므로 인

모에 비해 전기방사된 나노섬유의 직경이 약 100~1000배 이상 가늘게 제조가 가능하다. 또한, 전통적인 방법에 의해 제조된 마이크로 섬유와 전기방사에 의해 제조된 나노섬유, 카본나노튜브와의 직경을 비교해 보면 일때 0.2 μm의 나노섬유는 약 2,550개, 0.02 μm의 카본나노튜브는 약 120,000개를 20 μm내에 충전시킬 수 있다. 이것은 섬유의 직경이 감소할 수록 비표면적은 증가하는 것을 의미하고 이러한 특성을 이용하여 각종 고성능, 고감도 센서재료로 이용할 수 있다.

[0025] 1 cm²의 단위면적당 마이크로 섬유는 약 25만개를, 직경이 100배 정도 작은 나노섬유는 약 25억개를 충전시킬 수 있어 나노섬유가 마이크로 섬유에 비해 10,000배 정도 많은 섬유 밀도를 가질 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 미세한 입자나 먼지, 바이러스 등을 차단 할 수 있어 다양한 필터나 분리소재, 미용, 의료 분야에 응용할 수 있다. 일반적으로 알려진 전기방사된 나노섬유가 갖는 기본적인 효과로는 초고비표면적 효과, 나노사이즈 효과, 초분자 배열 효과가 있다.

[0026] 전기방사의 기법 중 주목해야 할 또 다른 특징으로는, 상온 상압의 환경에서 방사가 이루어짐으로써 기존 용융방사나 직경이 큰 용액방사에서 구현하지 못한 다양한 기능을 손쉽게 해결 할 수 있는 장점이 있다. 그러한 일 예로 약물이나 단백질 및 세라믹이나 금속 전구체 물질을 방사용액 내에 용해시켜 방사함으로써 나노재료의 단점인 입자간 응집을 효과적으로 감소시킬 수 있어, 보다 기능성이 향상된 신규 물질을 제조하는 것이 가능하다.

[0027] 나노섬유의 섬유경이나 구조제어에는 고도의 프로세스 기술이나 가공기술 뿐만 아니라, 우수한 계측기술을 필요로 하기 때문에 MEMS, 나노가공, 마이크로 반응기, 나노계측 및 평가 관련의 최첨단 과학기술과 신산업이 창출하고 발전할 것으로 기대된다. 즉, 나노섬유는 바이오, 의료, 건강, 복지, 안전, 환경, 에너지, IT 등 새로운 산업분야에 대응해서 다양한 전개가 이루어질 것으로 전망된다.

[0028] 이에, 본 발명자들은 비소 및 이를 흡착한 자철석 나노입자의 제거효율을 높이고 비용을 낮추기 위하여 예의 노력한 결과, 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터가 자철석 나노입자를 효과적으로 분리하는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0029] 본 발명의 목적은 바륨 헥사페라이트(Barium HexaFerrite, BaFe₁₂O₁₉) 나노섬유 및 이를 함유하는 나노섬유필터를 제공하는 데 있다.

[0030] 본 발명의 다른 목적은 상기 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 함유하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 이용한 중금속 오염수의 처리방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0031] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 질산철, 질산바륨, 고분자, 계면활성제 및 용매를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계; (b) 상기 방사용액을 전기방사하여 바륨 헥사페라이트/고분자 복합 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 복합 나노섬유를 열처리하여 고분자를 제거하고 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 제조하는 단계를 포함하는 바륨 헥사페라이트(Barium HexaFerrite, BaFe₁₂O₁₉) 나노섬유의 제조방법을 제공한다.

[0032] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 제조되고, 포화자성은 71.96 emu/g인 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 제공한다.

[0033] 본 발명은 또한, 상기 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 함유하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 제공한다.

[0034] 본 발명은 또한, (a) 중금속 오염수에 자철석 나노입자를 첨가하여, 중금속을 상기 자철석 나노입자에 흡착시키는 단계; 및 (b) 상기 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 이용하여 중금속이 흡착된 자철석 나노입자를 분리하는 단계를 포함하는 중금속 오염수로부터 중금속을 분리하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따른 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 높은 자성을 띄어 수용상에서 자철석 입자를 완벽하게 분리할 수 있으며, 필터형태로 조적이 가능하기 때문에 연속공정방식을 도입할 수 있다는 점에서 상업화의 가능성이 높다. 또한, 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 합성이 용이할 뿐 아니라, 재료 및 생산비용이 매우 낮기 때문에 실질적인 수처리 현장에 사용할 수 있어, 비소중독문제가 심각한 일부 개발도상국가에 저비용으로 공급될 수 있다는 점에서 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1 (a)는 800℃ 열처리 전후의 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 1 (b)는 열처리 전 나노섬유의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 1 (c)는 열처리 후 나노섬유의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 1 (d)는 열처리 된 나노섬유의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 1 (e)는 열처리 된 나노섬유의 두께를 측정할 결과를 나타낸 것이다.
- 도 1 (f) 및 (g)는 열처리 된 나노섬유의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 1 (h)는 열처리 된 나노섬유의 SAED를 나타낸 것이다.
- 도 1 (i)는 열처리 된 나노섬유의 EDX 매핑결과 및 스펙트라의 정량분석을 나타낸 것이다.
- 도 1 (j)는 300K에서 측정된 열처리 된 나노섬유의 자기이력루프를 나타낸 것이다.
- 도 2는 비소흡착 및 나노입자 흡착을 포함하는 이중처리과정을 나타낸 것이다.
- 도 3은 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 통해 여과된 자철석 나노입자의 비소제거효율(점선) 및 흡착능(실선)을 나타낸 것이다.
- 도 4는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터에 여과된 여과액의 비소제거율(실선) 및 자철석 농도(점선)를 나타낸 것이다.
- 도 5 (a)는 바륨 헥사페라이트 나노섬유와 자철석 나노입자 사이의 상호작용을 TEM 이미지로 확인한 것을 나타낸 것이다.
- 도 5 (b)는 나노섬유 및 나노입자의 화학적 구성을 확인하기 위한 TEM 이미지의 EDX 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명에서는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터가 자철석 나노입자를 효과적으로 분리하는 것을 확인하고자 하였다.
- [0038] 본 발명에서는, 전기방사법으로 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 제조하였다. 즉, 본 발명의 일 실시예에서는 112.7±16.4nm의 형상을 띄며, 71.96 emu g⁻¹의 가장 높은 포화자성을 갖는 나노섬유를 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0039] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 질산철, 질산바륨, 고분자, 계면활성제 및 용매를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계; (b) 상기 방사용액을 전기방사하여 바륨 헥사페라이트/고분자 복합 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 복합 나노섬유를 열처리하여 고분자를 제거하고 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 제조하는 단계를 포함하는 바륨 헥사페라이트(Barium HexaFerrite, BaFe₁₂O₁₉) 나노섬유의 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명에 따른 나노섬유의 제조방법은 전기방사법을 이용하는 것을 특징으로 한다. 전기방사는 다양한 원료, 단계 및 크기의 나노섬유 대량생산에 주로 사용되고 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서 고분자는 폴리비닐아세테이트, 폴리우레탄, 폴리우레탄 공중합체, 폴리에테르우레탄, 셀룰로오스유도체, 폴리메틸메사크릴레이트(PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아크릴로니

트릴 및 폴리아마이드으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

- [0042] 본 발명에 있어서, 질산철은 1~20 중량부인 것이 바람직하며, 12 중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 질산바륨은 0.05~5 중량부인 것이 바람직하며, 0.7 중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0044] 계면활성제는 전기방사용액 전도성이 증가시키고, 전기방사 요소의 팁에서 전하가 축적되어 형성 섬유에 인가되는 신장력은 증가시키고, 섬유 직경은 감소시키는 역할을 한다. PVA는 polyvinyl acetate의 가수분해로 형성되므로 PVA의 가수분해 정도(%)는 60~99.9%로 다양하다. 이 때 수용 상에 용해된 PVA 용액이 높은 수준으로 가수분해 될 경우, 표면 장력이 매우 높아 계면활성제를 통해 표면 장력을 낮출 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 계면활성제는 트리톤 엑스백(Triton X-100), 가넥스(Ganax), 전분, 단당류(monosaccharide), 다당류(polysaccharide), 도데실 벤젠 설포산나트륨 (sodium dodecyl benzene sulfonate, NaDBS), 도데실 설포산나트륨(sodium dodecylsulfonate, SDS), 4-비닐벤조산 세실 트리메틸암모늄 (cetyltrimethylammounium 4-vinylbenzoate), 파이렌계 유도체(pyrene derivatives), 검 아라빅(Gum Arabic, GA), 나피온(nafion) 및 이들의 혼합물, 리튬 도데실 설페이트(Lithium Dodecyl Sulfate, LDS), 세실트리메틸 암모늄클로라이드(Cetyltrimethyl Ammonium Chloride, CTAC), 도데실-트리메틸 암모늄브로마이드(Dodecyl-trimethyl Ammonium Bromide, DTAB), 펜타옥소에틸렌도실 에테르(Pentaoxoethylenedocylether), 텍스트린(polysaccharide, extrin), 및 에틸렌 셀룰로오스(ethylene cellulose)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 비이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하며, 트리톤 엑스백을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0046] 상기 계면활성제는 0.05~5 중량부인 것이 바람직하며, 0.6 중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 자성은 300K에서 SQUID를 이용하여 측정하였다(도 1j). 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 보자력(corecivity, Hc) 및 포화자화강도(saturated magnetization, Ms)는 각각 25680e 및 71.96emu/g이며, 이는 지금까지 보고된 포화 자성 중 가장 높은 값이다. 육각형 구조인 바륨 페라이트 파우더, 진공(hollow) 섬유 및 전기방사된 섬유는 넓은 범위의 보자력(Hc, 2952~6400 Oe) 및 포화자화강도(MS, 17.8~71.5 emu/g)을 갖는 것으로 보고되어 있다.
- [0048] 본 발명의 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 크기가 작아 보자력이 작고 포화자화강도가 높은 것을 특징으로 한다. 나노 섬유는 고순도, 단일 결정성 및 작은 크기를 나타내며 이러한 성질로 인하여 높은 포화 자화 강도나 나타는 것으로 보인다. XRD 및 TEM을 통하여 이와 동일한 나노 섬유 형태를 관찰할 수 있다. 바륨페라이트 단일결정의 임계반지름(critical single domain radius)은 약 290nm로, 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 미세결정 크기보다 크며, 이는 실험적 증거가 필요하지만 상기 나노섬유가 단일 단위체(mono-domain state)로 작용함을 의미한다.
- [0049] 또한, 방형비(Mr/Ms)는 약 0.5이며, 이는 일관적인 자화 회전 역기전(coherent magnetization rotation reversal mechanism)이 구현된다는 가정 하에 무작위로 결합된 단일 단위입자에 대한 예상수치이다. 단일 단위 페라이트의 경우, 불균형한 열에너지의 영향으로 결정체 크기가 감소하는 것과 같이 보자력(Hc) 또한 감소한다. 그러므로 작은 결정체를 갖는 단일 단위 나노섬유는 기 보고된 다른 바륨 페라이트에 비하여 낮은 보자력을 갖는 것으로 보인다.
- [0050] 본 발명은 다른 관점에서, 상기 나노섬유의 제조방법으로 제조되고, 직경이 96.3 내지 129.1nm이며, 포화자성이 71.96 emu/g인 바륨 헥사페라이트 나노섬유 및 상기 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 함유하는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터에 관한 것이다.
- [0051] 본 발명에 따른 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터는, 여과 도중 손실을 최소화하기 위해 두 장의 유리솜 사이에 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 끼워넣은 폴리에틸렌 컬럼으로 제작하였으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 나노섬유필터는 10mg의 나노섬유와 약 0.021g/cm²의 밀도로 패키징된 충분한 양의 유리솜을 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0053] 상기 제조된 나노섬유를 함유하는 나노섬유필터를 사용할 경우, 중금속과 흡착된 자철석 나노입자를 제거할 수 있을 것으로 예측하였다.
- [0054] 본 발명의 다른 실시예에서는 자철석 나노입자를 중금속 오염수에 처리하여 중금속을 흡착한 다음, 상기 오염수를 상기 제조된 나노섬유를 포함하는 나노섬유필터를 통과시킨 결과, 자철석이 효과적으로 제거된 것을 확인할 수 있었다.

[0055] 따라서, 본 발명은 또 다른 관점에서, (a) 중금속 오염수에 자철석 나노입자를 첨가하여, 중금속을 상기 자철석 나노입자에 흡착시키는 단계; 및 (b) 상기 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 이용하여 중금속이 흡착된 자철석 나노입자를 분리하는 단계를 포함하는 중금속 오염수로부터 중금속을 분리하는 방법에 관한 것이다.

[0056] 자철석 나노입자는 오염수로부터 비소 제거에 효과적인 흡수제로 널리 사용되고 있다. 그러나, 처리 후 이를 제거하기 위해 사용되는 강력한 자석의 비용이 비싸다는 단점이 있다. 바륨 헥사페라이트 나노섬유가 이 문제를 해결할 수 있는데, (i) 바륨헥사페라이트는 저가의 영구자석용으로 널리 사용되고 있으며, (ii) 필터 형태로 섬유를 조직하여 사용할 경우 유입수와의 접촉면적이 넓고 접근성이 뛰어나, 강력한 자기장으로 오염물질을 제거하기에 유용하다.

[0057] 자철석 나노입자 및 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 비소 흡착력을 측정하기 위해 랭뮤어 프로인틀리히 등온선 (Langmuir-Freundlich isotherm, LF 등온선)을 적용하였다(도 3).

[0058] 랭뮤어 등온선(Langmuir isotherm)은 흡착제의 결합부위와 흡수 물질 사이의 화학량적인 결합에 기반하여 이론적으로 도출된다.

[0059] 반면에, 프로인틀리히 등온선(Freundlich isotherm)은 흡착제 표면의 용질 농도와 근접한 용질의 농도를 고려하여 도출된다. 실제 흡착은 더욱 복잡한 과정이기 때문에, 어느 한 등온선만으로 넓은 범위의 흡수된 물질 (sorbate) 농도를 감안할 수 없으므로, 랭뮤어 프로인틀리히 등온선은 넓은 범위의 흡수물질 농도를 상호적으로 고려하여 적용된다. 랭뮤어 프로인틀리히 모델은 수학적으로 다음과 같이 표현된다.

$$C_b = \frac{N_t a C_f^m}{1 + a C_f^m}$$

[0060] C_b 는 결합된 비소의 평형농도(mg/g), C_f 는 비소의 잔여농도(mg/l), N_t 는 전체 결합부위 개수, K_0 는 $K_0 = a^{1/m}$ 인 중간 결합친화력, m 은 0부터 1까지의 변수를 의미한다.

[0062] 각기 다른 농도에서 수거된 비소의 실증적 흡착은 0.997의 높은 계수를 나타내어 랭뮤어 프로인틀리히 등온선으로 측정하기에 적합하며, 그의 한도를 계산할 수 있다. 랭뮤어 프로인틀리히 등온선의 장점은, N_t , a 및 m 의 파라미터가 전체 결합부위 개수, 결합친화력 및 변수와 각각 직접적으로 관련되어 있어, 흡착능을 용이하게 계산할 수 있다는 것이다. 자철석 및 바륨 헥사페라이트 처리 후 결합부위의 농도는 높은 변수 m 값을 가지면서 8.452mg/g을 나타내는데, 이는 단일흡착이 두드러지는 것을 의미한다. 상기 파라미터의 정확도는 concentration window로 입증될 수 있다. 결합친화도 K_0 이 $1/C_{f,min}$ 과 $1/C_{f,max}$ 사이에 해당할 때, 계수의 표준오차가 과도하게 크지 않음을 의미한다. K_0 가 필요조건에 해당할 때, 파라미터는 정확하다.

[0063] 대부분의 비소 오염 지역은 동남아시아에 존재하며, 특히 방글라데시 지역이 심각하다. 방글라데시의 7개 강의 비소농도는 0.5~29ug/L인 것으로 나타났다. 게다가, 낮은 깊이의 우물 중 약 27% 이상의 우물에서 비소 농도가 50ug/L에 달한다. 본 발명의 자철석 나노입자와 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터의 조합은 유용성, 적용성, 및 간단한 작동의 특징으로 인해 상기 비소 오염지역에서 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[0064] 기술 개발시 기본적으로 사회환경적인 면을 고려해야 한다. 본 발명에 사용된 시약을 바탕으로 자철석 나노입자 및 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 비용을 계산하였을 때, 바륨 헥사페라이트 나노섬유 1g은 미국달러 0.462\$로 생산 가능하며, 자철석 나노입자 1g은 미국달러 0.021\$로 생산할 수 있는데(Yavuz, C. and Colvin, V. *Environ Geochem Health*, 32:327, 2010), 이로써 150ug/l의 비소 오염수 1m³를 처리하는데 소요되는 비용인 미국달러 19.62\$의 가치에 해당하는 것으로 추정된다. 희토류 자석(earth magnet)의 비용은 2.79\$/g으로, 이는 본 발명의 바륨 헥사페라이트 필터가 광범위한 확산이 이루어질 경우 굉장히 합리적인 비용이 될 것이며, 산업적 대량생산이 시행될 경우 그 비용은 더 저렴해질 수 있다.

[0065] [실시예]

[0066] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0067] **실시예 1: 바륨 헥사페라이트 나노섬유 제조**

[0068] 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 제조는 (a) 질산철, 질산바륨, 고분자, 계면활성제 및 용매를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계; (b) 상기 방사용액을 전기방사하여 바륨 헥사페라이트/고분자 복합 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 복합 나노섬유를 열처리하여 고분자를 제거하고 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 제조하는 단계를 포함하는 3단계의 연속공정을 통해 이루어졌다.

[0069] (a) 단계에서, $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 1.02g, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.0547g을 폴리비닐알코올용액(10wt%) 8.2g에 첨가하였다. 상기 용액의 표면장력을 낮추기 위해 계면활성제인 Triton X-100 (0.3 v/w%)를 첨가하여 혼합액을 제조하였다. 상기 혼합액은 투명한 갈색 점성액이 될 때까지 8rpm의 속도로 교반기를 이용하여 교반해주었다.

[0070] (b) 단계에서, 상기 점성액은 18G 스테인레스 스틸 바늘을 이용하여 플라스틱 주사기로 옮겨 담고, 상기 주사기는 전자방사기에 장착하였다. 니들은 양극으로 사용되어 고압전원에 연결되었고, 상기 혼합액은 주사펌프(ESR200RD, NanoNC)를 이용하여 0.5ml/h의 속도로 방출시켰다. 콜렉터로 작용한, 회전하는 실린더형 맨드릴 주변을 알루미늄 호일로 둘러쌌다. 니들의 팁과 콜렉터 사이의 거리(TCD, Tip to Collector Distance)는 15cm, 공급전압은 24kV의 조건에서 전기방사를 실시하여 섬유를 제조하였다. 상기 제조된 섬유는 알루미늄 호일에서 알루미늄 도가니로 형태가 전환되었다.

[0071] (c) 단계에서, 상기 도가니는 공기 중에서 1°C/min의 속도로 가열하여 3시간 동안 550°C까지 가열한 다음, 10°C/min의 속도로 800°C까지 가열시키고 2시간동안 800°C에서 열처리하였다.

[0072] 그 결과, $112.7 \pm 16.4\text{nm}$ 로 가장 얇은 형상을 띄며, 71.96 emu/g의 가장 높은 포화자성을 갖는 나노섬유가 제조된 것을 확인하였다.

[0073] 본 발명의 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 철 및 바륨염의 중합용액을 전기방사하고 열처리하여 제조되었다. 방사직후 나노섬유는 노르스름한 색을 띄며, 800°C에서 하소(calcinations) 후 갈색으로 변하였다. 열처리된 섬유는 외부 자기장에 대해 높은 친화도를 나타내는 것을 확인하였다(도 1a).

[0074] **실시예 2: 바륨페라이트 나노섬유의 형상 확인**

[0075] 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 형상 확인하기 위해, TEM 및 SEM으로 관찰하였다. TEM 이미지는 Field Emission Transmission Electron Microscope (FETEM, 300 kV, Tecnai G2 F30)으로 수집되었다. TEM 분석을 위한 샘플은 구리격자에 지탱하고 있는 비결정성 탄소 기질에 금속 수용액을 분주하여 준비해 두었다. 초과용액은 제거하고 격자를 실온에서 말렸다. SEM 이미지는 알루미늄 호일(SEM, Nova230)에 물질을 로딩하여 준비하였다. X-ray 회절 분석은 전자방사법으로 제조된 방사직후의 섬유와 열처리된 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 단계별 형성을 측정하기 위해 다용도 High Power XRay Diffractometer (Rigaku, D/MAX-2500)를 이용하여 실행하였다. As, Fe 및 Ba의 정량분석은 Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICPMS, Agilent 7700s)으로 수행하였으며, 바륨 헥사페라이트 섬유의 자성측정은 Superconducting Quantum Interference Device magnetometer (SQUID, Quantum Design MPMS-7)로 수행하였다.

[0076] 그 결과, 열처리된 섬유의 XRD 패턴이 6각형의 바륨페라이트 상태를 형성하는 것으로 나타난 반면, 방사직후 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 비정질의 구조를 띄고 있었다. 열처리 된 나노 섬유의 회절곡선이 회절평면으로부터 바륨페라이트에 맞춰질 수 있으며, 날카로운 XRD 패턴은 제조물질이 고결정성 물질임을 확인할 수 있었다. 나노섬유의 결정크기는 다음의 Scherrer's equation으로 계산하였다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0077]

[0078] τ 는 결정체의 평균크기, K 는 형상 계수(구 및 입방체의 경우, 0.94), λ 는 X-ray 파장($\text{CuK}\alpha$, 0.15406nm), 및 β 는 최대증폭률의 1/2인 지점의 너비(FWHM, full width of half maximum)를 의미한다. 최소표본잔차(the least squares fitting residual, R)은 9.35%로, 일반적으로 10% 미만이다. 계산된 수정체의 평균크기는

57.6nm였고, 이는 현미경으로 측정된 형태적 결정립크기보다 더 작은 크기였다.

[0079] 방사 직후의 나노섬유 및 열처리된 나노섬유의 Field emissionscanning electron micrographs (FESEM)는 상기 제조된 나노섬유는 하소과정을 통해 고분자 매트릭스가 제거되기 때문에 그 두께는 가늘어지지만 선상 분절은 없음을 확인하였다(도 1b, 1c). TEM 이미지는 진주알을 나열해 놓은 것 같은 형상을 보였다(도 1d). 두께는 입자의 가장 넓은 부분의 길이를 측정하였고, 평균두께 $112.7 \pm 16.4\text{nm}$ 의 단일방향구조가 관찰되었다(도 1e). Scherrer's equation으로 계산된 크기와 비교하였을 때(57.6 nm), 나노섬유가 결정체 두께의 2배이다. 연속적인 방울 형상의 바륨 헥사페라이트 미립자결합은 개별적인 바륨 헥사페라이트 결정체가 금속산화물 표면에 응결되어 발생하는 것으로 추측된다. 고해상도 TEM으로 0.386nm의 격자 내 바륨페라이트의 (006)면에 해당하는 단일 결정체의 위상구조를 확인하였다(도 1f, 1g). 바륨 헥사페라이트의 화학적 조성은 EDX(energy dispersive X-rayspectroscopy)와 STEM(scanning TEM) 매핑 분석으로 확인하였다(도 1h). EDX 매핑 이미지는 Ba, Fe 및 O가 나노섬유 상에 적절히 분포되어 있음을 보여주었다. FE 및 Ba 간의 EDX 스펙트럼 정량적 원소비율은 12.2였으며, 이는 바륨페라이트의 이론적 비율과 거의 유사한 수치이다(도 1i). 매트릭스로 사용된 폴리비닐알코올(PVA)은 가수분해도가 높아 강한 표면장력을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 나노섬유를 포함하는 PVA를 전기방사할 경우 고임계장(high critical field)을 필요로 한다. droplet 형성을 최소화하고, 나노섬유의 두께를 줄이기 위해 0.3%v/w의 낮은 농도로 Triton X100과 같은 비이온 계면활성제를 사용하기도 한다. Triton X100 없이 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 합성할 경우 섬유의 평균 두께가 $163.3 \pm 23.6\text{nm}$ 로 계면활성제를 사용한 경우의 두께보다 1.5배가량 두껍게 합성되는 것을 확인하였다.

[0080] **실시예 3: 자철석 나노입자 준비 및 바륨페라이트 나노섬유필터의 자철석 흡착 실험**

[0081] 자철석 나노입자를 준비하기 위하여, 철수산화물(ferric oxyhydroxide, $\text{FeO}(\text{OH})$) 미세분말(2.00mmol) 0.178g, 올레산(8.00mmol) 2.26g 및 1-옥탄데칸 5.00g을 자철석과 함께 저어주면서 320°C 까지 가열시켜 90분간 동일온도를 유지시켰다. 산화철 나노 크리스탈의 슬러리는 수세과정과, 아세톤과 헥산을 혼합한 혼합액에서의 확산을 반복하여 제거하였다. 그 다음 igepal CO-630 계면활성제의 확산으로 초음파 분해함으로써 수용성의 12nm 크기의 입자를 제조하였고, 50,000 rpm의 속도로 원심분리하여 분리하였고, 자철석 나노입자(12nm)는 종래 보고된 기술에 따라 1차 비소 흡착연구에 사용되었다(Yavuz, C. et al., *Science*, 314:964, 2006)

[0082] 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터는, 여과 도중 손실을 최소화하기 위해 두장의 유리솜 사이에 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 끼워넣은 폴리에틸렌 컬럼으로 제작되었으며, 상기 나노섬유필터는 10mg의 나노섬유와 약 $0.021\text{g}/\text{cm}^2$ 의 밀도로 패키징된 충분한 양의 유리솜을 포함하였다.

[0083] 비소-자철석 나노입자 복합체의 분리과정에서, 자철석 나노입자를 수용성 비소 용액에 처리하고, 1ml/min의 유속으로 필터를 통과시켰다. 자철석 나노입자의 비소 흡착능을 확인하기 위하여 각 배치마다 0.15, 0.42, 1.53, 및 6.86mg/L로 비소의 농도를 달리 하여 비소수용액을 준비하였다. 비소 수용액의 초기 pH는 1M NaOH 또는 HCl을 이용하여 지하수의 상태와 유사한 8.05 ± 0.11 로 설정하였다. 자철석에 의한 비소의 수착실험은 모두 12nm 크기의 나노입자에 대해 수용액 1L 당 Fe_3O_4 0.7g을 사용하였다. 흡착제를 첨가한 비소 수용액은 24시간동안 8rpm의 속도로 회전시켜 혼합하였다. 상기 혼합액은 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 통해 여과시켰고, 상기 여과액은 ICP-MS를 사용하여 비소 제거 효율을 계산하였고, Langmuir-Freundlich isotherm으로 분석하였다.

[0084] 나노입자의 분리효율은 150ug/L 농도의 비소 수용액 300ml을 사용하여 측정하였다. 비소 수용액 10ml 당 7mg의 자철석 나노입자를 처리하고, 1ml/min의 속도로 나노섬유필터를 통과시켰다. 10분마다 여과액을 수집하였고, 비소, 철 및 바륨의 농도를 ICP-MS로 분석하였다. ICP-MS 측정에 사용되는 모든 샘플들은 질산 희석액으로 산화하였다. 자철석 나노입자의 분리효율은 여과된 용액에 포함된 철의 농도를 감안하여 계산하였다.

[0085] 150ug/l의 비소수용액 300ml에 210mg의 자철석 나노입자를 처리한 다음 1ml/min의 속도로 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 통과시켜, 여과액의 농도를 ICP-MS를 이용하여 시간별로 측정하였다.

[0086] 그 결과, 자철석 나노입자를 이용한 비소제거과정 중에서 자철석 나노입자를 효과적으로 분리할 수 있는 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 이용할 경우, 150ug/l의 비소 오염수에 최대 700mg의 자철석 나노입자를 처리하였을 때 99.7%까지 비소를 제거할 수 있으며, 99.9%의 자철석 제거 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0087] 상기 필터의 비소 제거효율을 확인하기 위해 (i) 12nm-자철석 나노입자의 비소 흡착단계 및 (ii) 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터 여과를 통한 비소-결합 자철석 나노입자의 분리단계를 포함하는 흡착과정이 필요하다(도 2).

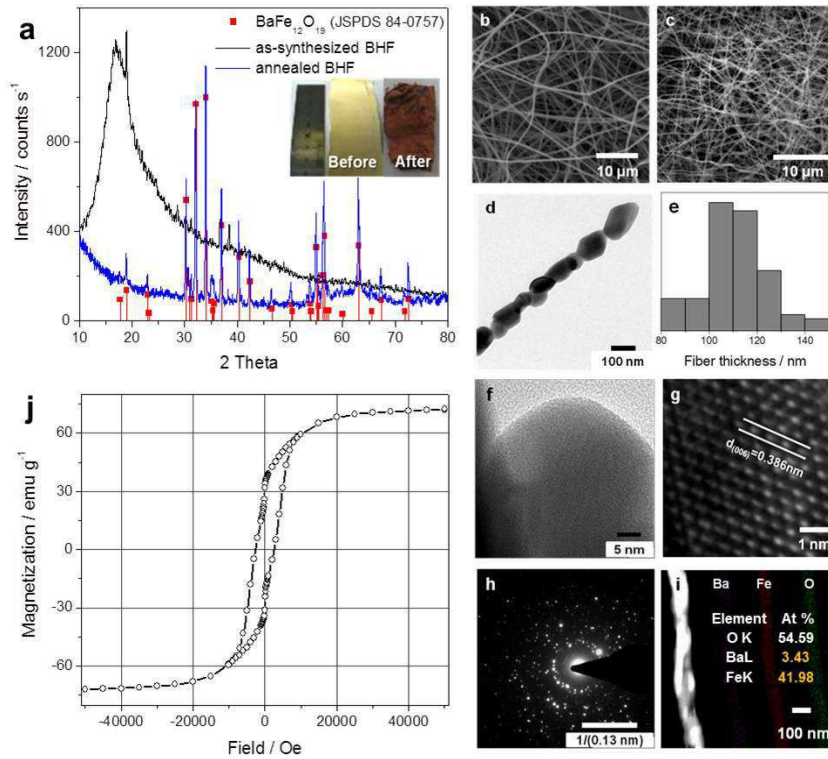
- [0088] 비소 수용액의 초기 pH는 지하수의 조건을 모의화한 8.0으로 조정하였고, 또한 자철석이 pH 6.5에서 중성의 전하(the point of zero charge)를 띄기 때문에, 약 pH 8에서 자철석의 비소 흡착력이 최대에 달하는 것으로 보고 되어 있어, pH를 8로 조정하였다.
- [0089] 비소의 자연발생농도가 약 0.1~1mg/l이고, 식수 내 최대허용치가 10.01mg/l 이기 때문에, 흡착실험을 위한 초기 비소 농도는 0.15~6.86 mg/l 범위로 설정하였다. 상기 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터가 처리할 수 있는 최대 오염량을 측정하기 위해 상기 설정범위의 최대값 이상을 사용할 수도 있다. 자철석 및 바륨 헥사페라이트의 결합에 의한 전체 비소 제거효율은 오염도 1.5mg/l 이하에서 99% 이상이었으며, 이는 자연계 내에서 광범위하게 적용 가능한 수준이다.
- [0090] 그러나, 오염도 6.86mg/l의 수질에서는 효율이 84.7%로 감소하였는데, 이는 오염도가 심할 경우 비소 제거능력이 다소 감소하는 것으로 분석되었다.
- [0091] 자철석 나노입자 및 바륨 헥사페라이트 나노섬유의 비소 흡착력을 측정하기 위해 랭뮤어 프로인틀리히 등온선 (Langmuir-Freundlich isotherm, LF 등온선)을 적용하였다(도 3).
- [0092] 단위 질량의 흡착제 당 평형상태의 비소의 양인 최대 흡착량은 8.297mg/g이었다. 초기 비소 농도가 150ug/l일 때, 처리 후 비소의 최소 잔여량은 0.15ug/l였다. 비소에 대해 높은 결합력을 갖는 것으로 알려진 비자성 TiO₂ 나노입자(50~100nm)를 이용하여 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터 여과과정을 통한 나노입자의 자성 분리를 확인해 보았다. TiO₂ 나노입자를 처리하고 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터를 통과시킨 경우, 비소 제거 효율은 0.15mg/l 농도의 오염물에서 34%에 머물렀고, 6.86mg/l의 오염물에서 10.95%로 제거효율은 급격히 감소하였다. 예상한 바와 같이, 자성을 띄지 않는 TiO₂와 비소의 결합에서는 비소 잔여량이 훨씬 많아 바륨 헥사페라이트 필터에 뿌옇게 잔여물이 남아있는 것을 확인하였다. TiO₂와 바륨 헥사페라이트의 최대 흡착력은 같은 자성 나노입자와 같은 실험조건에서 0.75mg/g에 그쳤다.
- [0093] 150ug/l의 비소수용액 300ml에 210mg의 자철석 나노입자를 처리한 다음 1ml/min의 속도로 BHF 나노섬유필터를 통과시켜, 여과액의 농도를 ICP-MS를 이용하여 시간별로 측정하였다(도 4).
- [0094] 바륨 헥사페라이트 나노섬유를 통과시킨 용액이 300ml 이상일 때까지 비소제거효율은 97% 이상 유지되었고, 비소의 수치는 WHO에서 허용한 식수기준(10ug/l)에 적합하였다. 여과액 안의 자철석 양은 기존 폐수 안에 존재한 철의 농도를 감안하여 측정하였다. 자철석의 양은 처음 여과된 50ml 안에 최대 0.17mg/l로 측정되었고, 이후 0.02mg/l까지 감소되었는데, 이는 철의 허용농도인 3mg/l보다도 훨씬 적은 수준이었다. 여과물 300ml 안의 바륨 평균 농도 또한 식수 표준 농도인 2mg/l보다 훨씬 낮은 0.28mg/l에 그치는 것으로 확인되었다. 오염수 300ml 안의 자철석 전체량은 0.115mg 정도였고, 이를 감안하여 계산할 때 나노섬유필터에 99.94%의 자철석 나노입자가 여과되는 것을 확인하였다. 바륨 헥사페라이트 섬유 표면의 자철석의 자기유도응집현상이 일어나면서, 바륨 헥사페라이트 나노섬유와 자철석 나노입자 사이의 자기상호작용으로 인해 나노입자의 분리가 가능하게 된다. 응집체는 필터의 구멍을 더 작게 할 뿐만 아니라, 분리를 증진시키도록 넣어준 입자와의 자기상호작용을 증진시킬 수도 있다. 상기 나노섬유의 나노입자 최대 제거 가능량을 측정하기 위해, 150ug/l의 비소수용액 100ml 안에 700mg의 고농도 자철석 수용액을 첨가한 후 필터를 통과시켰다. 오염수 안의 자철석 농도는 2.4 내지 6.4 ppm이었고, 수용액 100ml안의 자철석의 총량은 약 5.38mg이었는데, 이는 나노입자의 99.23%가 99.73%의 비소제거효율을 나타내는 것임을 의미하였다.
- [0095] 그러나, 나노입자를 고농도를 처리하였을 경우, 자철석 280mg을 주입하였을 때 수용액의 유량은 점점 감소하기 시작하였고, 700mg을 주입하면서 측정을 중단하였다. 따라서, 바륨 헥사페라이트 나노섬유필터는 바륨 헥사페라이트 10mg 당 자철석 700mg이 최대 처리 가능량인 것으로 보아, 상기 나노섬유는 자체 무게의 최대 70배 가량을 감당할 수 있음을 확인하였으며, 그에 따른 비소제거효율도 높은 수준을 나타냄을 확인하였다. 그러나 7mg의 자철석 나노입자를 이용한 실제운영 시스템에서, 최대 처리량은 나노입자의 자체 응집으로 인해 70mg씩 주입하는 양이 더 낮아질 것으로 예상된다. 현장운영에 있어서, 필터에 사용된 바륨 헥사페라이트 양의 약 25배 이상인 250mg을 안전 제한량으로 사용할 수 있다.
- [0096] 바륨 헥사페라이트 나노섬유는 회수분 시스템에서 비소 제거연구용으로 사용될 수 있으며, 5.42mg/l의 비소 수용액에서 45.3% 제거효율을 나타냄을 확인하였다. 예상한대로, 자철석의 양은 비소가 상기 자철석의 표면에 결합하였을 때 영향을 받지 않았다. 자철석을 완전히 분리해 낸 이후에 촬영한 바륨 헥사페라이트나노섬유의 TEM 이미지는 자철석 나노입자가 바륨 헥사페라이트 나노섬유 표면에 부착되는 것임을 보여주었다(도 5a, 5b).

[0097]

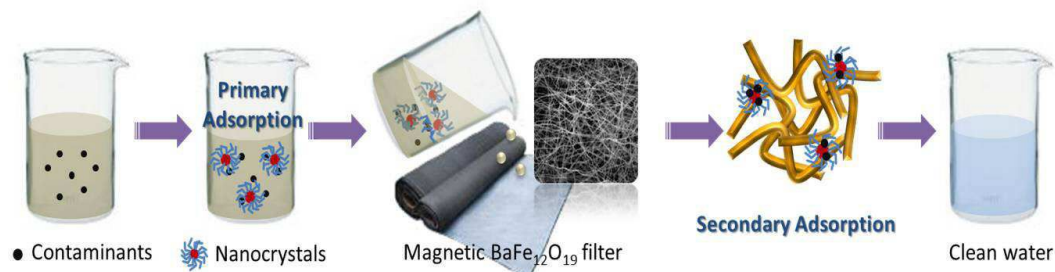
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

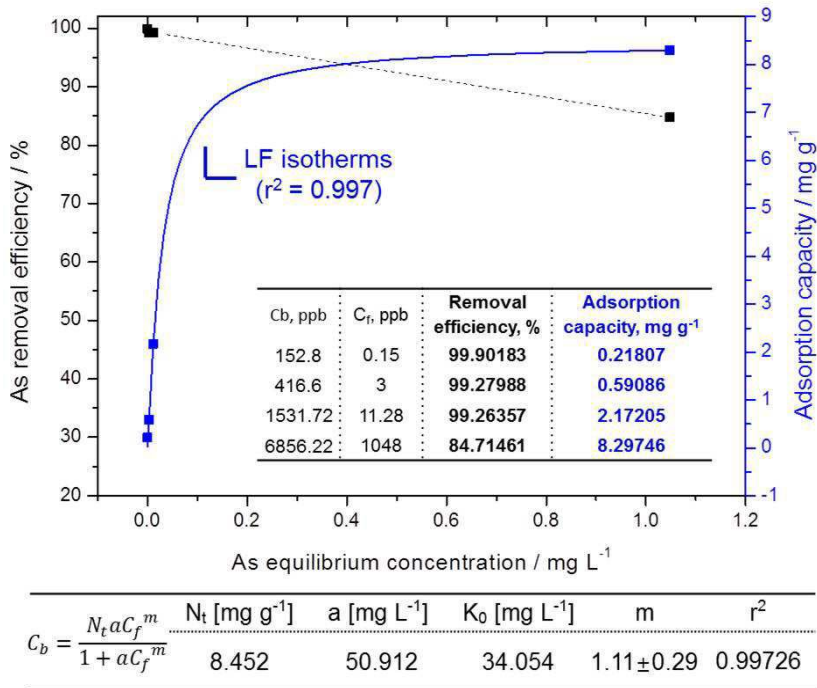
도면1



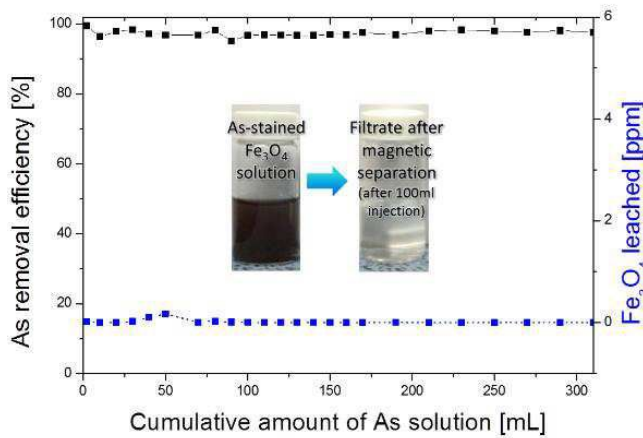
도면2



도면3



도면4



도면5

