

ORIGINAL ARTICLE

금속 도핑된 탄소나노튜브 필터의 전기화학적 특성평가

양소영^{1,2)*} · 손영수³⁾

¹⁾경북대학교 물산업융복합연구소, ²⁾경북대학교 환경안전공학과, ³⁾대구가톨릭대학교 의료공학과

Electrochemical Characterization of Metal-Doped Carbon Nanotube Filters

So Young Yang^{1,2)*}, Young-Soo Sohn³⁾

¹⁾Advanced Institute of Water Industry, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

²⁾Department of Environmental and Safety Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea

³⁾Department of Biomedical Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

Abstract

In this study, Sb doped SnO₂/carbon nanotube (Sb-SnO₂/CNT (SS/CNT)), Ni-Sb-SnO₂/CNT (Ni-SS/CNT), Co-Sb-SnO₂/CNT (Co-SS/CNT) and Fe-Sb-SnO₂/CNT (Fe-SS/CNT) filters were fabricated on the surfaces of CNTs via electrosorption using Sb-SnO₂ with the co-dopants Ni, Co, or Fe, which are widely used as electrocatalysts. The electrochemical activities of the CNT and modified CNT filters were compared by investigating the adsorption and decomposition of phenol, and oxidation of ferrocyanide. The CNT filter and modified filters respectively exhibited 8.05% and 5.02% ~ 6.67% phenol adsorption. However, phenol decomposition increased by approximately 1.50- and 1.64-fold over the Fe-SS/CNT and Ni-SS/CNT filters compared that over the CNT filter, respectively, indicating that the electrochemical activity was increased via metal doping (Fe, Ni) of the CNT surface. Among the modified CNT filters, the Fe-SS/CNT filter displayed higher levels of phenol-based total organic carbon removal and current efficiency (19.2% and 14.9%, respectively) than those of the other CNT filters, and it exhibited the fastest ferrocyanide oxidation.

Key words : Sb-SnO₂, Electrochemical filter, Water treatment, Electrocatalyst, Carbon nanotube

1. 서 론

전기화학적 여과(Electrochemical filtration)는 전기화학적 고도산화공정(Electrochemical advanced oxidation process)과 필터(Filter)를 결합한 수처리 융합기술로 짧은 시간내에 오염물질을 여과, 흡착, 분해를 동시에 할 수 있는 공정이다(Rahaman et al., 2012; Jame and Zhou, 2016). 이 공정은 연속시스템으로 물질 전달을 향상시키고 흡착과 분해가 동시에 일어나

기존의 수처리 공정보다 짧은 처리시간, 높은 처리효율 및 에너지효율을 가진 수처리 기술로 주목을 받고 있다(Liu and Vecitis, 2012; Liu et al., 2013).

탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 높은 비표면적, 우수한 전기적 특성 및 높은 화학적 안정성을 가지고 있어 바이러스 제거, 염료 및 페놀 분해, 중금속 흡착 등 다양한 수처리 기술에 활용되었다(Balasubramanian and Burghard, 2005; Pan and Xing, 2008; Hu et al., 2010; Deng et al., 2012). 그

Received 26 August, 2024; Revised 5 October, 2024;

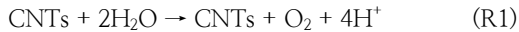
Accepted 10 October, 2024

*Corresponding author : So Young Yang, Advanced Institute of Water Industry and Department of Environmental and Safety Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea
Phone : +82-53-950-7896
E-mail : syyang7161@gmail.com

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

물처럼 얇혀놓은 CNT network 형태의 제작으로 연속식 시스템에 적용이 가능하여 전기화학적 CNT 필터로 적용분야가 확대되었다(Schnoor and Vecitis, 2013; Liu et al., 2014).

CNT의 전기화학적 반응은 전위의 인가에 따라 물산화 반응(R1)과 활성산소종(Reactive oxygen species, ROS)의 생성(R2)이 일어나며 이들은 서로 경쟁반응으로 작용한다. 물산화에 의해 발생된 산소(R1)는 필터(CNT-CNT network)사이에 존재하여 전자전달을 방해하고, 전위를 증가하면 오염물질과 반응하는 활성산소종의 생성은 증가하지만 CNT 표면의 산화적 부식이 일어나 수명과 전기촉매효율의 저하에 영향을 미친다(Liu et al., 2013).



그래서, 전기화학적 CNT 필터로 적용하기 위해서는 물산화를 최소화시키고 높은 전위에 안정성을 가진 필터의 개발이 필요하다. 이를 위해 저렴한 가격, 넓은 밴드갭($E_g = 3.6 \text{ eV}$)을 가진 SnO_2 와 금속촉매(Sb, Bi 등)를 CNT 표면에 도핑하여 오염물질의 제거효율 향상과 CNT 표면의 안정성을 도모하는 연구가 진행되고 있다. Sb-SnO₂-CNT (Gao and Vecitis, 2011),

SnO₂-Sb₂O₄-CNT (Hu et al., 2010), Bi-SnO₂-CNT (Liu et al., 2013), Bi-Sb-SnO₂-CNT (Yang et al., 2019) 등이 있으며, Liu et al.(2013)은 Bi-SnO₂-CNT 필터가 CNT 대비 에탄올, 메탄올, 포름알데히드, 포름산의 TOC 제거가 2-8배 증가한다고 보고하였다.

본 연구에서는 Sb-SnO₂와 전기촉매로 많이 사용되는 Ni, Co, Fe을 co-dopant로 적용하여 CNT 표면을 개질하고 이들의 전기화학적 특성과 오염물질의 분해를 조사하였다. 전기흡착법(Electrosorption method)으로 제작된 Sb-SnO₂/CNT (SS/CNT), Ni-Sb-SnO₂/CNT (Ni-SS/CNT), Co-Sb-SnO₂/CNT (Co-SS/CNT), Fe-Sb-SnO₂/CNT (Fe-SS/CNT) 필터를 선형주사전위법(Linar sweep voltammetry, LSV)으로 전기화학적 특성을 조사하였다. 또한, 흡착성 물질인 페놀(Phenol)을 이용하여 무전압하에서는 흡착을, 2 V 전압하에서는 유기물 산화와 TOC 제거를 조사하였고, 비흡착성 물질인 페로시아나이드($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)을 이용하여 동일 전압하에서 촉매산화를 조사하여 CNT와 개질된 CNT 필터의 전기화학적 활성을 비교하였다.

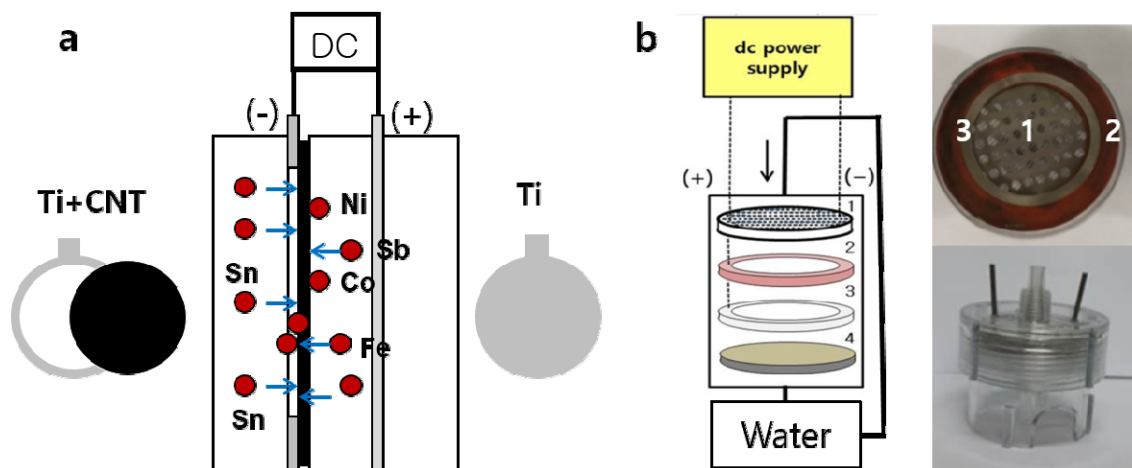


Fig. 1. (a) Schematic illustration of Fabrication process of CNT filters and (b) Schematic illustration and photos of the modified electrochemical reactor. 1: perforated Ti cathode, 2: rubber ring, 3: Ti ring, 4: anode (bare and modified CNT filters).

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 SS/CNT, Ni-SS/CNT, Co-SS/CNT, Fe-SS/CNT 필터는 전기흡착법에 의해 제작되었다(Liu et al., 2013). 양극은 원형 티타늄(Ti, $\phi = 47$ mm)를, 음극은 티타늄 링(Ti ring) 위에 원형 CNT paper(40 mg, $\phi = 47$ mm, NanoTech Labs, Buckeye Composites, USA)를 접촉시켜 금속촉매가 혼합된 용액에 담구고 DC 전원 공급장치(E3633A, Agilent)을 이용하여 2 V의 전압을 1시간 동안 가하여 흡착시켰다(Fig. 1a). 금속혼합용액은 Sb/Sn = 0.065, co-dopant (Ni, Fe, Co)/Sn = 0.05의 몰(molar)비율로 SnCl₂ · 5H₂O (Aldrich), SbCl₃ (Aldrich), FeCl₃ · 6H₂O (Aldrich), NiCl₂ · 6H₂O (Aldrich), CoCl₂ · 6H₂O (Aldrich)을 8% HCl (Junsei)에 혼합하여 제조하였다(Liu et al., 2013; Yang et al., 2019). 전기흡착 후 CNT 필터를 약 80°C 수조에 1시간 동안 넣어 금속 산화물을 만든 다음 80°C에서 2시간 동안 건조하였다.

2.2. 실험 및 분석 방법

플라스틱 필터 홀더(Whatman, 47 mm)에 Ti ring (내경 44 mm, 외경 47 mm), 고무링, 천공된 Ti 음극(47 mm, 천공 2 mm)을 삽입하여 개량된 필터 홀더 반응기로 사용하였다(Vecitis et al., 2011). 고무링은 Ti ring 위에 놓인 CNT 양극 필터와 천공된 Ti 음극의 접촉을 방지하기 위해 삽입하였다(Fig. 1b). Fig. 1b를 보면 (1)은 천공된 Ti 음극, (2) 고무링, (3) Ti ring, (4) 양극(CNT 및 개량된 CNT 필터)이다. CNT 양극과 천공된 Ti 음극의 활성 면적은 약 7 cm²이며, 전해질은 25 mM Na₂SO₄를 사용하였다. 모든 실험은 정량 펌프(07522-20, Masterflex)를 이용하여 약 1.6 mL/min 유속으로 전기화학적 특성 및 활성을 조사하였다.

전극의 표면분석은 전계 방출 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800)으로 측정하였다. 중량 변화는 개질 전후의 중량차를 개질전의 CNT 중량으

로, 페놀 흡착은 흡착 전후의 페놀의 농도차를 흡착전의 페놀의 농도로 나누어 계산하였다. 선형주사전위법은 정전기위(Ivium Electrochemical Analyser, vertex 1A DC, Netherlands)를 이용하여 25 mM Na₂SO₄ 용액에서 3전극(작동전극, 상대전극, 기준전극(Ag/AgCl))으로 측정하였다. 흡착(페놀, 0.5 mM)은 무전압하에서 1.6 mL/min 유속으로 순환시킨 후 농도를 측정하였다. 전기화학적 활성평가는 DC 전원 공급장치를 이용하여 2 V(E_{cell})에서 2시간 동안 페놀(0.5 mM)의 분해와 페로시아나이드(K₄[Fe(CN)₆], 2 mM)의 산화를 측정하였다. 시간변화에 따른 페놀 농도는 고성능 액체 크로마토그래피(High performance liquid chromatography, YL9100, YoungLin)로, 페로시아나이드 농도는 UV-Vis 분광광도계(Perkin Elmer, Lambda 950, $\lambda = 420$ nm)로 분석하였다(Yang et al., 2019). 또한, 페놀의 무기화 정도를 파악하기 위해 총 유기탄소(TOC-VW, Shimadzu)를 조사하였고, 이를 이용하여 무기화 전류 효율(Mineralization current efficiency)를 계산하였다(Liu et al., 2013).

$$MCE = (TOC_{inf} - TOC_{eff}) n_e F J / 12I$$

TOC_{inf}: 유입 TOC (mg/L), TOC_{eff}: 유출 TOC (mg/L)
n_e: 이산화탄소로 산화되기 위해 탄소 당 전달되는 전자의 평균 수

F: 패러데이 상수, 96485 C/mol, J: 유량(L/s), I: 전류(mA)

3. 결과 및 고찰

3.1. CNT와 개질된 CNT 필터 표면분석

Fig. 2는 CNT 필터의 형상과 표면정보를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 측정한 결과이다. CNT 필터는 다량의 CNT가 그물처럼 얽혀있는 구조로 높은 비표면적과 다공성 미세구조로 이루어져 있다. 직경은 약 30~60 nm인 것으로 나타났다. 반면에 개질된 CNT의 표면은 금속산화물이 부착되어 울퉁불퉁한

Table 1. Weight increase (%) and phenol adsorption (%) of uncoated and coated CNT filters

CNT type	CNT	SS/CNT	Fe-SS/CNT	Co-SS/CNT	Ni-SS/CNT
Weight increase (%)	-	4.95	7.63	6.01	5.52
Adsorption (%)	8.05	5.26	6.67	5.02	5.17

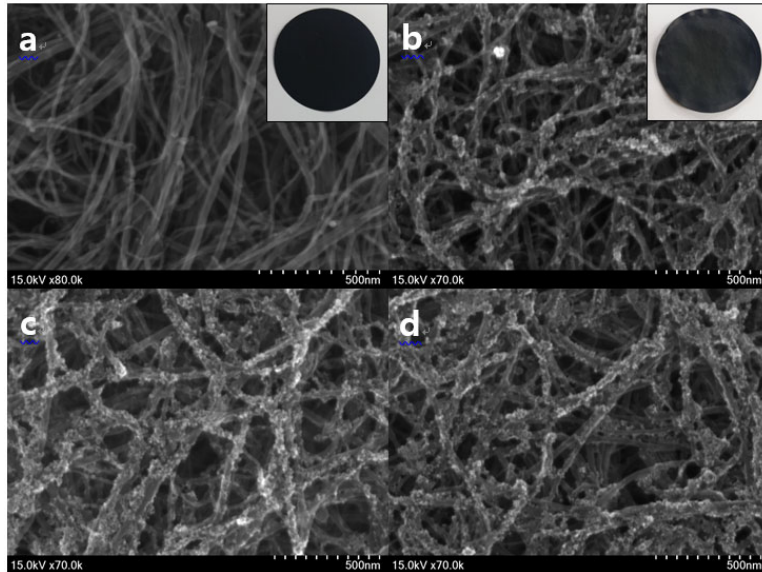


Fig. 2. Scanning electron microscope images (SEM) of (a) CNT, (b) SS/CNT, (c) Fe-SS/CNT and (d) Ni-SS/CNT filters.

표면을 가지며, 직경이 약 50~90 nm로 나타났다. 부착된 금속 산화물은 CNT 표면과 연결되어 효율적인 전하 이동을 유도하며, 전해질과 기질과의 상호 작용을 향상시켜 입자 간의 전하 이동을 용이하게 한다(Yang et al., 2019). 또한, CNT 표면에 금속촉매의 부착정도를 알아보기 위해 중량변화를 조사하였다. CNT 중량 대비 SS/CNT는 4.95%, Fe-SS/CNT는 7.63%, Co-SS/CNT는 6.01%, Ni-SS/CNT는 5.52% 정도 증가되었다(Table 1). Bi-SnO₂-CNT는 18.5% 정도, Bi-Sb-SnO₂-CNT는 8% 정도의 중량 증가가 보고되었다(Liu et al., 2013; Yang et al., 2019)

3.2. CNT와 개질된 CNT 필터의 전기화학적 특성

25 mM Na₂SO₄ 전해질에서 10 mV/s의 속도로 일정하게 전위를 가해 CNT와 개질된 CNT 필터(SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT)의 선형주사전위법을 조사하였다(Fig. 3). CNT 필터의 시작 전위(Onset potential)은 약 0.05 V_{Ag/AgCl}로 나타났으며, 초기에는 SS/CNT와 유사한 경향을 나타내다가 약 0.7 V_{Ag/AgCl}부터는 급격한 전류의 증가가 나타났다. 지수적으로 증가된 전류의 일부는 물산화반응(R1)이나 활성산소종의 발생(R2)에 관여한다. 개질된 CNT 필터의 시작 전위는 CNT 필터보다 큰 차이는

나타나지 않았다. 그러나, 낮은 전도성을 가진 금속 촉매의 부착으로 CNT 필터보다는 낮은 전류가 나타났다. 이로 인해 산소 발생 및 CNT 산화는 억제 가능할 것이며, CNT 필터의 안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.3. CNT와 개질된 CNT 필터의 페놀 흡착

CNT는 다공성이며 큰 비표면적으로 우수한 나노흡착소재로 알려져 있다(Ren et al., 2011; Vecitis et al., 2011). CNT, SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT 필터의 흡착 능력을 조사하기 위해 1.6 mL/min 유속으로 2시간 동안 전압을 가하지 않고 0.5 mM 페놀의 흡착을 조사하였다(Table 1). CNT, SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT 필터의 흡착은 각각 약 8.05%, 5.26%, 6.67%, 5.02%, 5.17%이다. 전반적으로 개질된 모든 CNT 필터는 개질되지 않은 CNT 필터보다 낮은 페놀 흡착이 나타났다. CNT는 강한 $\pi-\pi$ 상호 작용과 소수성 상호작용에 의해 방향족 화합물과 천연유기물을 흡착하는 것으로 알려져 있다(Liu and Vecitis, 2012). 낮은 흡착은 개질된 CNT 표면에 금속산화물의 부착으로 CNT 자체의 표면 감소와 관련이 있을 것으로 생각된다.

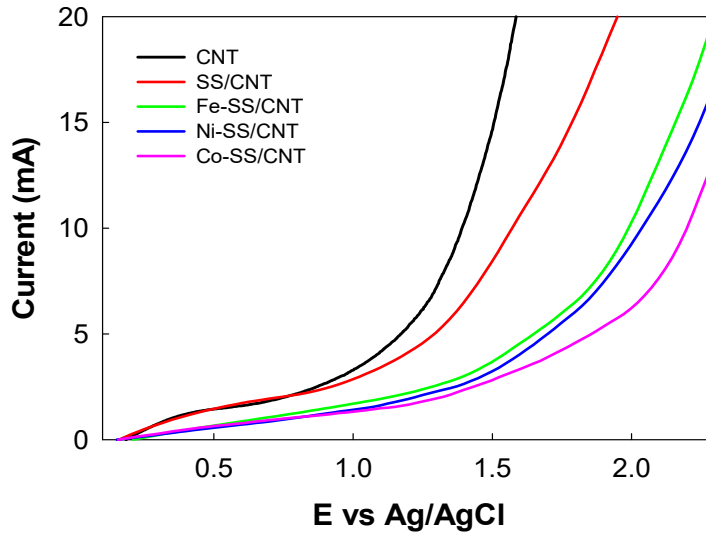


Fig. 3. Linear sweep voltammetry (LSV) of CNT, SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT filters, $[Na_2SO_4] = 25 \text{ mM}$, $J = 1.6 \text{ mL/min}$.

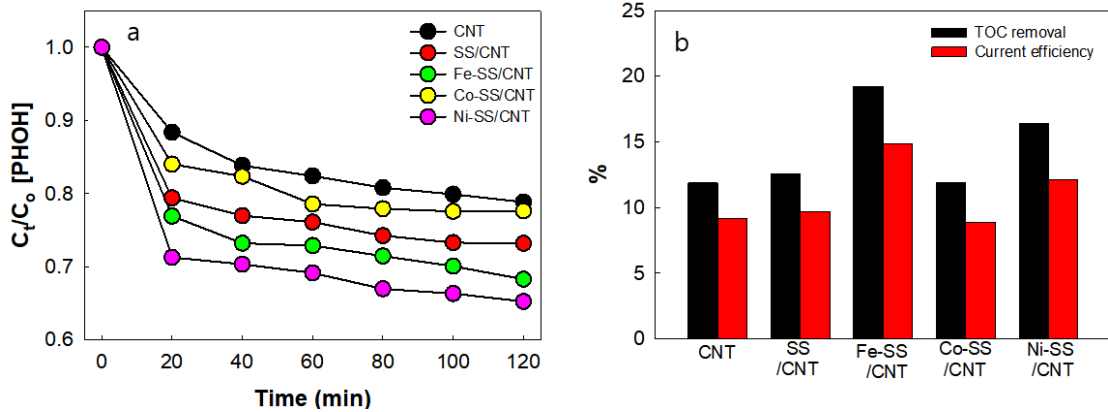


Fig. 4. (a) Time profiles of phenol concentration, (b) TOC removal and mineralization current efficiency (%) of phenol degradation using CNT, SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT filters, $[Phenol] = 0.5 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 25 \text{ mM}$, $J = 1.6 \text{ mL/min}$.

3.4. CNT와 개질된 CNT 필터의 페놀 분해

흡착실험과 동일한 조건에서 유기물 산화를 알아보기 위해 2 V(E_{cell})의 일정한 전압을 인가하여 흡착성을 가진 페놀(0.5 mM)의 분해능을 조사하였다(Fig. 4a). 모든 CNT 필터는 시간이 경과함에 따라 페놀 농도가 감소하였으며, 2시간이 경과한 후 CNT 필터는 21.2%, SS/CNT 필터는 26.8%, Fe-SS/CNT 필터는 31.7%,

Co-SS/CNT 필터는 22.4%, Ni-SS/CNT 필터는 34.8%가 분해되었다. Fe-SS/CNT와 Ni-SS/CNT 필터는 CNT 필터 대비 약 1.50, 1.64배 증가하였다. Yang et al.(2012)은 Ni-Sb-SnO₂/Ti 전극이 5종 촉매(Fe, Co, Ce, Ru, Ce)-Sb-SnO₂/Ti에 비해 페놀 분해가 0.3-2배 증가된다고 보고하였고, 빠른 페놀분해는 활성종(OH radicals 등) 보다는 직접 전자전달이나 유기과산화라디칼(Organic peroxy radicals, RO₂·)에 의

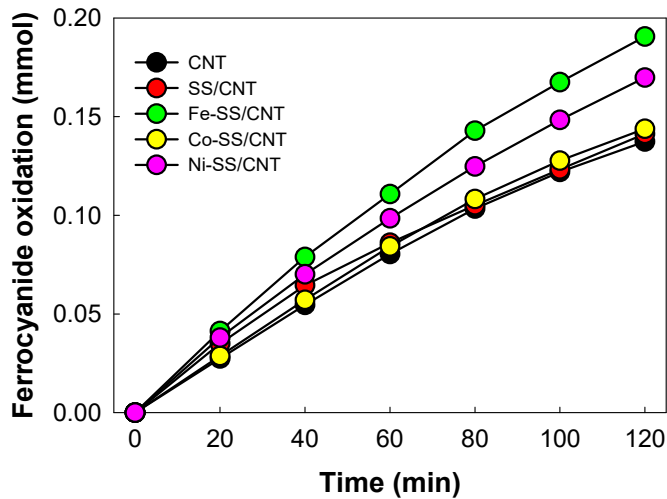


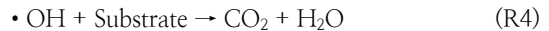
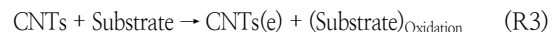
Fig. 5. Time profiles of concentration in ferrocyanide oxidation of CNT, SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT filters. $[K_4(Fe(CN)_6)] = 2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 25 \text{ mM}$, $J = 1.6 \text{ mL/min}$.

한 영향으로 보고하였다. 반면에, Co-SS/CNT 필터는 SS/CNT 필터보다 낮은 폐놀 분해가 나타났다. 일반적으로 CoOx는 대표적인 물산화 촉매로 CNT 개질시 Co 산화물이 생성되어 활성산소종의 발생이 억제되었기 때문으로 생각된다(Deng and Tuysyz, 2014).

폐놀의 분해과정에서 하이드로퀴논(Hydroquinone), 카테콜(Catechol), 말레산(Maleic acid), 옥살산(Oxalic acids) 등 다양한 중간체가 생성되며 최종적으로 CO_2 와 H_2O 로 무기화가 일어난다(Gao and Vecitis, 2012). 폐놀을 완전히 산화되어 무기화되는 정도를 확인하기 위해 총 유기탄소(TOC)를 조사하였다(Fig. 4b). CNT, SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT 필터의 TOC 제거는 11.9%, 12.6%, 19.2%, 11.7%, 16.4% 이며, Fe-SS/CNT와 Ni-SS/CNT 필터는 CNT 필터 대비 약 1.55, 1.38 배 증가하였다. TOC 결과를 바탕으로 무기화 전류효율(MCE)을 계산한 결과 CNT 필터는 9.2%, SS/CNT 필터는 9.7%, Fe-SS/CNT 필터는 14.9%, Co-SS/CNT 필터는 8.8%, Ni-SS/CNT 필터는 12.0% 이다. CNT 필터 대비 Fe-SS/CNT와 Ni-SS/CNT 필터는 CNT 필터 대비 약 1.62, 1.30 배 증가하였다.

폐놀 분해는 Ni-SS/CNT 필터가, 폐놀을 이용한 TOC 제거는 Fe-SS/CNT 필터가 우수하게 나타났다.

CNT 필터의 전기화학적 수처리는 CNT 표면으로 물질 이동, CNT 표면에 물질 흡착, 흡착된 물질의 확산 및 전자전달로 진행된다. 여기서 전자전달에 의한 직접산화(Direct oxidation)와 간접산화(Indirect oxidation)는 오염물질의 제거효율에 큰 영향을 미친다. 직접산화(R3)는 흡착된 오염물질에서 CNT의 정공(Hole)으로 전자가 이동하면서 오염물질이 직접 산화되는 과정을, 간접산화(R2와 R4)는 레독스 반응(Redox reactions)에서 생성된 활성산소종이 오염물질을 산화시키는 과정을 말한다(Liu and Vecitis., 2012; Yang et al., 2019).



CNT 표면에 부착된 금속산화물의 격자 구조, 입자 크기, 결정 평면 및 CNT 표면의 작용기 존재에 따라 다양한 물리적 및 화학적 특성을 나타내며, 이런 특징은 전자전달 및 산화반응에 중요한 역할로 작용을 한다(Simic et al., 2023). Ni-SS/CNT 필터는 활성산소종에 의한 반응보다는 흡착된 폐놀의 직접산화가 우세한 반응으로 작용하여 초기 폐놀 산화단계인 페녹시 라디칼(Phenoxy radical, $C_6H_5OH + h^+ \rightarrow$

C_6H_5OH ·생성이 빠르게 유도되어 페놀 분해가 우수한 것으로 생각된다. 반면에, Fe-SS/CNT 필터는 Ni-SS/CNT 필터보다 활성산소종에 의한 간접산화가 우세하여 중간생성물에 영향을 주어 TOC 제거가 높아진 것으로 생각된다.

이처럼, 염료 및 페놀과 같은 유기 오염 물질은 흡착 및 유기물 산화/분해 등이 다전자에 의해 이루어지기 때문에 오염물질의 제거 성능을 정확하게 파악하기 어렵다. CNT 전극의 성능을 정량화하기 위해서는 시스템에서 발생하는 모든 가능한 전자 전달반응을 고려해야 하며, 이 부분에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.5. CNT와 개질된 CNT 필터의 페로시아나이드의 산화

일반적으로 페로시아나이드($Fe(CN)_6^{4-}$)/페리시아나이드($Fe(CN)_6^{3-}$)반응은 비흡착성이며 단전자 전달 물질로 전극의 성능을 정량화하는 평가지표로 활용되고 있다(Schnoor and Vecitis, 2013; Liu et al., 2014). 2시간 동안 2 V(E_{cell})의 일정한 전압을 인가하여 페로시아나이드의 산화를 조사하였다. Fig. 5을 보면 CNT 필터는 0.137 mmol, SS/CNT 필터는 0.141 mmol, Fe-SS/CNT 필터는 0.190 mmol, Co-SS/CNT 필터는 0.144 mmol, Ni-SS/CNT 필터는 0.170 mmol로 CNT 대비 페로시아나이드 산화는 1.03, 1.39, 1.05, 1.22배 증가하였다. 이로써, Fe-SS/CNT 필터는 CNT 및 다른 개질된 CNT 필터보다 페놀 분해를 통한 TOC 제거, 전류 효율, 페로시아나이드 산화가 높아 향상된 전기화학적 활성을 가진 CNT 필터로 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구는 CNT 필터의 전기화학적 활성을 향상시키기 위해 전기흡착법에 의해 CNT 표면에 금속 촉매를 흡착시켜 SS/CNT, Fe-SS/CNT, Co-SS/CNT, Ni-SS/CNT를 제작하였다. 제작된 CNT 필터를 이용하여 흡착, 전기화학적 특성 및 활성(페놀 분해, 페로시아나이드 산화)을 조사하였다.

1) 페놀 흡착은 CNT 필터는 8.05%, 개질된 CNT는 5.02 ~ 6.67%로 나타났다.

- 2) 페놀 분해는 21.2% ~ 34.8% 이고, CNT 필터 대비 Fe-SS/CNT와 Ni-SS/CNT 필터는 약 1.50, 1.6배 증가하였다.
- 3) Fe-SS/CNT 필터의 TOC 제거와 전류효율은 19.2%, 14.9%로 다른 개질된 CNT 필터에 비해 높게 나타났다.
- 4) 페로시아나이드 산화는 CNT 필터 대비 1.03 ~ 1.39배 증가하였다.

이로써, Fe-SS/CNT는 흡착, 페놀 분해 및 페로시아나이드 산화 등 전기화학적 활성이 향상되어 수처리용 CNT 필터로 활용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업으로 수행되었습니다(No. RS-2023-00237995).

REFERENCES

- Balasubramanian, K., Burghard, M., 2005, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small*, 1, 180-192.
- Deng, S., Zhang, Q., Nie, Y., Wei, H., Wang, B., Huang, J., Xing, B., 2012, Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes, *Environ. Pollut.*, 168, 138-144.
- Deng, X., Tüysüz, H., 2014, Cobalt-oxide-based materials as water oxidation catalyst: Recent progress and challenges, *ACS Catal.*, 4, 3701-3714.
- Gao, G., Vecitis, C. D., 2011, Electrochemical carbon nanotube filter oxidative performance as a function of surface chemistry, *Environ. Sci. Tech.*, 45, 9726-9734.
- Gao, G., Vecitis, C. D., 2012, Doped carbon nanotube networks for electrochemical filtration of aqueous phenol: Electrolyte precipitation and phenol polymerization, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 4, 1478-1489.
- Hu, F., Cui, X., Chen, W., 2010, Pulse electro-codeposition of $Ti/SnO_2-Sb_2O_4$ -CNT electrode for phenol oxidation, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, F20-F23.
- Jame, S. A., Zhou, Z., 2016, Electrochemical carbon nanotube filters for water and wastewater treatment, *Nanotechnol. Rev.*, 5, 41-50.
- Liu, H., Vajpayee, A., Vecitis, C. D., 2013, Bismuth-doped tin oxide-coated carbon nanotube network: Improved

- anode stability and efficiency for flow-through organic electrooxidation, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 5, 10054–10066.
- Liu, H., Vecitis, C. D., 2012, Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer. *J. Phys. Chem. C*, 116, 374–383.
- Liu, Y., Lee, J. H. D., Xia, Q., Ma, Y., Yu, Y., Yung, L. Y. L., Xie, J., Ong, C. N., Vecitis, C. D., Zhou, Z., 2014, A Graphene-based electrochemical filter for water purification, *J. Mater. Chem. A*, 2, 16554–16562.
- Pan, B., Xing, B., 2008, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9005–9013.
- Rahaman, M. S., Vecitis, C. D., Elimelech M., 2012, Electrochemical carbon-nanotube filter performance toward virus removal and inactivation in the presence of natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1556–1564.
- Ren, X. M., Chen, C. L., Nagatsu, M., Wang, X. K., 2011, Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A Review, *J. Chem. Eng.*, 170, 395–410.
- Schnoor, M. H., Vecitis, C. D., 2013, Quantitative examination of aqueous ferrocyanide oxidation in a carbon nanotube electrochemical filter: Effects of flow rate, ionic strength, and cathode material, *J. Phys. Chem. C*, 117, 2855–2867.
- Simic, M. D., Savic, B. G., Ognjanovic, M. R., Stankovic, D. M., Relic, D. J., Acimovic, D. D., Brdaric, T. P., 2023, Degradation of bisphenol A on SnO₂-MWCNT electrode using electrochemical oxidation, *J. Water Process. Eng.*, 51, 103416.
- Vecitis, C. D., Gao, G., Liu, H., 2011, Electrochemical carbon nanotube filter for adsorption, desorption, and oxidation of aqueous dyes and anions, *J. Phys. Chem. C*, 115, 3621–3629.
- Yang, S. Y., Choo, Y. S., Kim, S., Lim, S. K., Lee, J., Park, H., 2012, Boosting the electrocatalytic activities of SnO₂ electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals, *Appl. Catal. B: Environ.*, 111–112, 317–325.
- Yang, S. Y., Vecitis, C. D., Park, H., 2019, Electrocatalytic water treatment using carbon nanotube filters modified with metal oxides, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26, 1036–1043.
-
- Researcher. So Young Yang
Advanced institute of water industry and Department of Environmental and Safety Engineering, Kyungpook National University
syyang7161@gmail.com
 - Professor. Young-Soo Sohn
Department of Biomedical Engineering, Daegu Catholic University
sohnys@cu.ac.kr