



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0003902
(43) 공개일자 2010년01월12일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>C25B 11/04</i> (2006.01) <i>C02F 1/46</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-0063955</p> <p>(22) 출원일자 2008년07월02일
심사청구일자 2008년07월02일</p> | <p>(71) 출원인
아주대학교산학협력단
경기도 수원시 영통구 원천동 산 5</p> <p>(72) 발명자
이재의
서울특별시 용산구 이태원1동 22-2 청화아파트 5동 101호
박재현
대구 동구 효목1동 135-12
류혜진
경기 김포시 장기동 청송마을현대아파트 211동 1406호</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

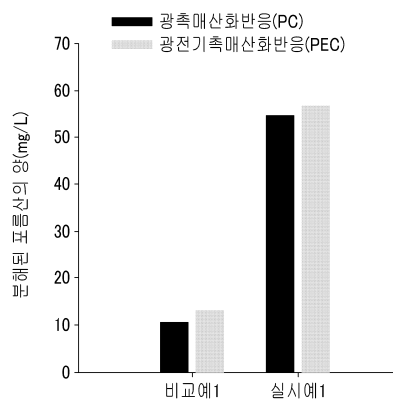
(54) 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극 및 이를이용한 난분해성 폐수 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극 및 이를 이용한 난분해성 폐수 처리 방법에 관한 것으로, 상기 광전기 촉매산화용 전극은 전도성 지지체, 및 상기 지지체 위에 형성되는 광촉매층을 포함하고, 상기 광촉매층은 메조포러스의 제1광촉매, 및 아나타제형:루틸형의 결정구조를 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 혼합결정형의 TiO₂ 제2광촉매를 포함한다.

본 발명에 따른 광전기 촉매산화용 전극은 난분해성 폐수 처리를 함에 있어서 촉매를 용이하게 회수할 수 있고, 전위차를 발생시켜 정공과 전자의 재결합을 방지할 수 있으며, 또한 OH 라디칼의 지속적인 생성이 가능하여 폐수 중에 포함된 포름산, 금속 산화물, 금속 유기 화합물, 매염제 등의 난분해성 물질에 대한 분해 효율을 극대화할 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

전도성 지지체; 및

상기 지지체 위에 형성되는 광촉매층을 포함하며,

상기 광촉매층은 메조포러스의 제1광촉매, 및 아나타제형:루틸형의 결정구조를 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 혼합결정형의 TiO_2 제2광촉매를 포함하는 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지지체는 흑연, 카본나노튜브, 인듐틴옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1광촉매는 제2광촉매에 의해 표면처리된 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1광촉매는 4.4 내지 7.5nm의 기공 직경을 갖는 메조 기공을 포함하는 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1광촉매는 메조다공성의 TiO_2 인 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1광촉매와 제2광촉매는 광촉매층내 2:1 내지 1:1의 중량비로 포함되는 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광촉매층은 도전제, 바인더, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 더 포함하는 것인 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 도전제는 광촉매 100중량부에 대하여 10 내지 1000중량부로 포함되는 것인 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 바인더는 수용성 고분자, 소수성 고분자, 전도성 고분자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 바인더는 광촉매층 총 중량에 대하여 20중량%이하로 포함되는 광전기 촉매산화용 전극.

청구항 12

제1항 내지 제11항중 어느 한 항에 따른 광전기 촉매산화용 전극을 이용한 난분해성 폐수처리 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극 및 이를 이용한 난분해성 폐수 처리 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 난분해성 폐수 처리를 함에 있어서 촉매를 용이하게 회수할 수 있고, 전위차를 발생시켜 정공과 전자의 재결합을 방지할 수 있으며, OH 라디칼의 지속적인 생성으로 폐수 중에 포함된 난분해성 물질에 대한 분해 효율을 극대화할 수 있는 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극 및 이를 이용한 난분해성 폐수 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 광촉매 관련된 연구는 기본적으로 태양에너지 이용기술 개발과 직접적인 연관이 있다. 태양에너지 이용기술은 크게 태양전지, 태양열, 광촉매 등으로 나누어 볼 수 있으며 광촉매의 핵심은 태양에너지를 직접 화학에너지를 전환하는 데 있다. 화학에너지로 전환은 화학연료 합성과 화학반응을 일으킴을 이용한 물의 광분해의 의한 수소 제조가 주요 동기였으나 30년이 지난 현재기술은 기초수준에 머물고 있는 반면, 광촉매를 이용한 환경오염 물질의 분해, 광촉매의 기능성 코팅 소재로서의 이용 기술 등은 시기적으로 후반부에 출현하였음에도 불구하고 학문적 실용적 측면에서 모두 상당한 진보를 이루어 냈으며 이미 상용화된 제품이 시장에 출시되고 있다.

<3> 광촉매 응용제품은 코팅소재로서 기능을 주대상으로 하고 있으며, 그 적용대상이 매우 광범위하고 종류 또한 다양하다. 구체적인 대상으로는 의료용품, 주방 및 주거용품, 각종 전자재, 도로설비, 건축물, 자동차용품, 의류 등 다양한 곳에서 사용되고 있다. 환경정화 부분에서는 실내공기 정화기 개발과 관련된 연구가 주류를 이루고 있고 NOx, 휘발성 유기 화합물(VOC) 제거기술 개발 등이 꾸준히 연구되고 있다. 반면에 수 처리와 관련된 분야에서는 연구 활동과 논문발표는 매우 활발한데 비하여 사용화되는 제품은 드문 것이 특징이다. 한편, 광촉매의 새로운 응용 분야도 계속 탐색되고 있으며, 최근 들어 보고되고 있는 기존의 광촉매의 단점을 보완하는 연구도 활발히 진행되고 있다.

<4> 난분해성 폐수처리에 이용되고 있는 광촉매 산화(Photocatalysis) 방법은 TiO₂ 광촉매를 수중에 분산 시키고 밴드 갭(band gap) 이상의 에너지를 갖는 UV를 조사하여 TiO₂ 광촉매 표면에서 전자와 정공의 쌍을 발생시키고 전자와 정공의 직·간접적인 산화에 의하여 수중 유기오염물질을 처리하는 방법이다. 처리 효율이 비교적 우수하나, 분산시킨 광촉매의 회수가 용이하지 않고, 정공이 전자와 재결합되는 속도를 최대한 낮추기 위해 산소와 과산화수소 같은 첨가제가 지속적으로 투입 되어야 하는 문제점이 있다.

<5> 상기 문제점 중 분산시킨 광촉매를 회수해야 하는 문제점을 보완하기 위해 시도되고 있는 방법이 광촉매를 다양한 지지체에 고정하는 방법이다. 지지체에 광촉매를 고정하는 방법으로는 함침법(impregnation), 화학기상증착법(Cheical vapor deposition: CVD), 졸-겔법(sol-gel)의 세 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 고정화시킨 광촉매는 코팅방식에 따라 약간의 차이가 있으나 코팅되는 광촉매 양이 매우 적으며, 표면적이 파우더에 비해 매우 낮다. 또한, 광촉매의 두께가 얇기 때문에 유기물질의 처리 효율이 현격히 줄어드는 단점이 있다. 이

러한 고정화된 광촉매의 문제점을 보완하는 방법으로 광촉매 자체의 물성을 변화시켜 활성을 높이는 방법과, 보다 많은 양의 촉매가 광촉매 반응에 참여할 수 있도록 복합체(composite) 형태로 성형하여 제조하는 방법 등 다양한 방법들이 시도되고 있다.

- <6> 상기 전자와 정공의 빠른 재결합을 방지하기 위하여 산소나 과산화수소와 같은 전자수용체를 지속적으로 투입하여야 하는 단점을 보완하기 위한 방법으로는 광전기 촉매 산화방법(photoelectrocatalytic oxidation)에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 이 방법은 전기전도성을 가진 지지체에 TiO₂ 등의 광촉매를 고정하고, 고정화된 광촉매에 인위적으로 전위차를 생성시켜 정공과 전자의 재결합을 방지하여 OH 라디칼의 지속적인 생성이 가능하도록 하는 방법이다. 광전기 촉매 산화방법은 지지체에 TiO₂를 고정시켜 사용하므로 별도의 광촉매 회수장치가 필요하지 않으며, 여기된 전자를 정전위기(potentiostat)로 전위차를 발생시켜 상대전극 쪽으로 이동하게 하여 여기된 전자와 정공의 재결합을 방지하기 때문에 전자와 정공의 재결합 방지를 위하여 전자수용체인 산소나 과산화수소 등과 같은 소모되는 약품의 사용을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 광에 의해 생성된 전자가 상대전극(counter electrode)에서 외부로 순회하도록 하기 때문에 광촉매 산화에 비해 효율이 매우 우수하며, 상대전극으로 이동한 전자에 의한 환원 반응에 의해 수중에 이온 상태로 존재하는 중금속을 환원시켜 제거할 수 있으며 고가의 귀금속이 존재하는 경우 이를 회수할 수 있다는 장점이 있다.
- <7> 그러나 이 방법의 효과적인 적용을 위해서는 전기전도성과 유기물 분해 효율이 우수한 전극의 제조가 필수적이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <8> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전기전도성을 가진 지지체에 광촉매를 고정하여 광전기 촉매산화용 전극을 제조함으로써, 난분해성 폐수 처리를 함에 있어서 촉매를 용이하게 회수할 수 있고, 정공이 전자와 재결합되는 속도를 최대한 낮추기 위해 산소와 과산화수소 같은 첨가제를 지속적으로 투입할 필요가 없으며, 정공과 전자의 재결합을 방지하여 OH 라디칼의 지속적인 생성이 가능하도록 하여 난분해성 물질에 대해 우수한 분해 효율을 나타내는, 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극을 제공하고자 한다.
- <9> 본 발명은 또한 상기와 같은 광전기 촉매산화용 전극을 이용하여 우수한 분해 효율을 나타내는 난분해성 폐수 처리 방법을 제공하고자 한다.
- <10> 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

- <11> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 구현예에 따르면 전도성 지지체, 및 상기 지지체 위에 형성되는 광촉매층을 포함하며, 상기 광촉매층은 메조포러스의 제1광촉매, 및 아나타제형:루틸형의 결정구조를 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 혼합결정형의 TiO₂ 제2광촉매를 포함하는 것인 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극을 제공한다.
- <12> 본 발명의 제2 구현예에 따르면, 상기 광전기 촉매산화용 전극을 이용한 난분해성 폐수처리 방법을 제공한다.
- <13> 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

효과

- <14> 본 발명에 따른 광전기 촉매산화용 전극은 난분해성 폐수 처리를 함에 있어서 촉매를 용이하게 회수할 수 있고, 전위차를 발생시켜 정공과 전자의 재결합을 방지할 수 있으며, 또한 OH 라디칼의 지속적인 생성이 가능하여 폐수 중에 포함된 포름산, 금속 산화물, 금속 유기 화합물, 매염제 등의 난분해성 물질에 대한 분해 효율을 극대화할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <15> 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- <16> 본 명세서에 있어서 특별한 언급이 없는 한, "메조기공성"이란 2 내지 50nm의 기공직경을 갖는 기공을 포함하는 것을 의미하고, "나노입자"란 2 내지 100nm의 직경을 갖는 입자를 의미한다.
- <17> 광전기 촉매산화용 전극으로 TiO₂가 박막 형태로 고정된 전극이 일반적으로 사용되었다. TiO₂를 박막형태로 고정하는데 사용되는 방법 중 가장 널리 사용되는 졸-겔 방법이 이용되었으나, 상기 졸-겔 방법은 유리 또는 세라믹 담체에 TiO₂ 코팅을 하는 경우, 박막 형성에는 큰 문제가 없으나 화학적, 기계적 및 열적으로 안정한 전극을 형성시키는 데에는 많은 어려움이 있다. 광전기 촉매산화용 전극 제조를 위해서는 광촉매의 분산도, 종류, 성능, 지지체의 성질, 바인더의 종류, 성형강도에 따른 내구성을 고려하여야 한다.
- <18> 이에 따라 본 발명에서는 화학적으로 안정하며 전도성이 우수한 전극 지지체를 이용하고, 상기 전극 지지체에서 다른 특성을 갖는 이종의 광촉매를 이용하여 광촉매층을 형성함으로써 화학적, 기계적 및 열적으로 안정하여 높은 분해효율 및 내구성을 갖는 광전기 촉매산화용 전극을 제조할 수 있다.
- <19> 즉, 본 발명의 제1 구현예에 따른 난분해성 폐수처리를 위한 광전기 촉매산화용 전극은 전도성 지지체, 및 상기 지지체 위에 형성되는 광촉매층을 포함하며, 상기 광촉매층은 메조포러스의 제1광촉매, 및 아나타제형:루틸형의 결정상을 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 혼합결정형의 TiO₂ 제2광촉매를 포함한다.
- <20> 상기 지지체로는 전도성을 가지며, 적절한 기계적 강도를 갖는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로는 흑연, 카본나노튜브, 인듐틴옥사이드(ITO), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 또한 상기 인듐틴옥사이드가 코팅된 유리기관을 사용할 수도 있다.
- <21> 이 중에서도 전기전도도가 우수하여 광촉매 반응에 의해 발생된 전자를 외부 회로로 원활하게 방출할 수 있으므로 광촉매의 광 활성을 보다 증가시킬 수 있는 흑연, 및 기계적 강도와 전기 전도성이 우수한 카본나노튜브가 보다 바람직하다. 또한 상기 카본나노튜브중에서도 약 1TPa의 강성을 가지며, 자체 전기 전도도가 10³ S/cm로 매우 우수한 단일벽 탄소나노튜브(single-wall nanotube: SWNT)가 보다 더 바람직하다.
- <22> 상기 광촉매층은 서로 다른 특성을 갖는 이종의 광촉매를 포함한다.
- <23> 구체적으로는 메조다공성의 제1광촉매 및 아나타제형:루틸형의 결정상을 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 혼합결정형의 TiO₂ 제2광촉매를 포함한다. 상기 제1광촉매와 제2광촉매는 서로 혼합된 상태로 광촉매층을 형성할 수도 있고, 보다 바람직하게는 제1광촉매가 제2광촉매에 의해 표면처리된 상태로 광촉매층을 형성할 수도 있다.
- <24> 상기 제1광촉매는 우수한 촉매 효율을 나타낼 수 있도록 넓은 비표면적을 갖는 것으로, 통상 광촉매로 사용되는 것 중 메조다공성을 갖는 것이라면 특별한 한정 없이 사용할 수 있다. 구체적으로는 메조다공성의 TiO₂를 들 수 있다.
- <25> 상기 TiO₂는 결정형 또는 무정형일 수 있으며, 또한 결정형일 경우 아나타제(anatase)형, 루틸(rutile)형, 부루카이트(brookite)형, 및 이들의 혼합형의 결정구조를 가질 수 있다.
- <26> 상기 제1광촉매내 포함되는 메조 기공은 4.4 내지 7.5nm의 기공 직경을 갖는 것이 바람직하다. 상기와 같은 범위내의 기공 직경을 가질 때 촉매 활성 개선 효과 및 기계적 강도의 발란스면에서 바람직하다.
- <27> 또한 상기 제2광촉매로는 아나타제형:루틸형의 결정상을 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 혼합결정형의 TiO₂를 사용할 수 있다.
- <28> 광촉매의 결정구조에 따라 반응성이 달라지게 되는데 상기 제2광촉매는 아나타제형 및 루틸형 결정상의 혼합결정상을 가져 더욱 우수한 광활성을 나타낸다.
- <29> 상기 제2광촉매는 아나타제형의 결정상과 루틸형의 결정상을 80:20 내지 60:40의 중량비로 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70:30 내지 60:40의 중량비로 포함한다. 상기와 같은 중량비로 각각의 결정상을 포함할 때 보다 우수한 광활성 개선효과를 나타낼 수 있다.
- <30> 상기 제2광촉매는 다공성 또는 비다공성일 수 있으며, 바람직하게는 비다공성인 것이 좋다.
- <31> 상기와 같은 물성을 갖는 제1광촉매 및 제2광촉매는 광촉매층내에 2 : 1 내지 1:1의 중량비로 포함되는 것이 바람직하다. 상기와 같은 중량비로 혼합될 때 광촉매층내 표면 전도도를 증가시킴으로써 광활성을 향상시킬 수

있어 바람직하다.

- <32> 상기 광촉매층은 도전체, 바인더, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 더 포함할 수도 있다.
- <33> 상기 도전체는 전극에 도전성을 부여하기 위한 것으로, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 재료이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등을 사용할 수 있으며, 이들 도전체중 1종을 선택하여 사용할 수 있다.
- <34> 상기 도전체는 광촉매 100중량부에 대하여 10 내지 1000중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 내지 50중량부로 포함될 수 있다. 상기와 같은 함량범위로 포함될 때 광촉매 효율의 저하 우려 없이 우수한 전도성을 나타낼 수 있다.
- <35> 상기 바인더는 전기화학 반응에 안정한 물질로 전극의 내구성을 향상시키는 작용을 한다. 이러한 바인더로는 수용성 고분자, 소수성 고분자, 전기 전도성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 상기 수용성 고분자로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 이소프로필셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 에틸-히드록시에틸셀룰로오스, 폴리옥시에틸렌, 폴리 N-비닐피롤리돈, 폴리비닐 아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 상기 소수성 고분자로는 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 중합체, 트리플루오로에틸렌 중합체, 디플루오로에틸렌 중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 트리플루오로에틸렌 클로라이드 중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 또한 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리아센, 폴리티오펜, 폴리알킬티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리페닐렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리퓨란, 폴리아세틸렌, 폴리세레노펜(polyselenophene), 폴리이소티아나프텐, 폴리티오펜비닐렌, 폴리페리나프탈렌(polyperinaphthalene), 폴리안트라센, 폴리나프탈렌, 폴리프로필렌, 폴리아줄렌(polyazulene), 이들의 유도체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 전기 전도성 고분자를 사용할 수도 있다. 또한 이외 페놀수지를 사용할 수도 있다.
- <36> 상기 폴리아닐린(Polyaniline: PANI)은 널리 알려진 전도성 고분자로서 쉬운 제조와 가공, 화학적 물리적으로 많은 연구가 되었으며, 비교적 좋은 안정성과 큰 규모로 상품화 되고 있는 고분자이다. 또한 폴리아닐린과 폴리에틸렌은 상호침투형 네트워크(interpenetrated network: IPN)를 형성하여 강도가 우수하다는 장점이 있다.
- <37> 또한 상기 카르복시알킬셀룰로오스 역시 전도성 바인더로 널리 사용되는 것으로 말단에 히드록시기를 갖고 있다. 그 결과 수증의 접촉각을 낮출 수 있으며 전도성을 가지고 있으므로 수증에서 계면의 반응을 높일 수 있다.
- <38> 보다 바람직하게는 상기 바인더로 폴리아닐린, 카르복시알킬셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리아닐린 에머랄딘염(polyaniline emeraldine salt) 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <39> 광전기 촉매 산화 반응은 표면반응이기 때문에 전극 표면의 광촉매의 양이 증가할수록 유기 물질 처리 효율도 증가하게 된다. 그러나 광촉매의 양이 지나치게 증가하게 되면 전기전도도가 감소하여 처리 효율에 영향을 미치게 된다. 또한 바인더는 전극 제조시 성형 형태 및 수증에서의 강도에 영향을 미치기 때문에 광촉매와 전도성 바인더의 비율을 적절히 하는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 바인더는 광촉매층 총 중량에 대하여 20중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 20중량%로 포함될 수 있다. 상기와 같은 함량범위내로 광촉매층에 포함될 때 광촉매 효율의 저하에 대한 우려 없이 우수한 전도성 및 지지체에 대한 광촉매층의 접촉 효과를 나타낼 수 있어 바람직하다.
- <40> 상기와 같은 구성을 갖는 광전기 촉매산화용 전극은 210 내지 400nm의 자외선 파장 영역에서 가장 우수한 UV 흡수율을 나타낸다.
- <41> 상기와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 광전기 촉매산화용 전극은 전도성 지지체에 광촉매를 포함하는 광촉매층 형성용 조성물을 통상의 슬러리 코팅법으로 도포하고, 건조하여 제조될 수 있다.
- <42> 상기 광촉매 형성용 조성물은 제1광촉매 및 제2광촉매를 용매중에 분산시켜 제조될 수 있다. 이때 상기 제1광촉매 및 제2광촉매는 앞서 설명한 바와 동일하다.
- <43> 상기 용매로는 에탄올, 이소프로필알코올, n-프로필알코올, 부틸알코올 등과 같은 알코올, 물, 디메틸아세트아

마이드, 디메틸술폰, 또는 N-메틸피롤리돈 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 용매는 잔부의 양으로 포함될 수 있으며, 조성물의 도포성을 고려하여 그 사용량을 적절히 조절할 수 있다.

- <44> 상기 광촉매 형성용 조성물은 또한 도전재, 바인더, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 더 포함할 수 있으며, 상기 도전재 및 바인더는 앞서 설명한 바와 동일하다.
- <45> 상기 도포 공정은 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법 또는 닥터 블레이드 등을 이용한 코팅법 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <46> 상기 도포 공정 후 지지체 위에 도포된 조성물중의 용매를 건조시켜 제거함으로써 본 발명에 따른 전극을 제조할 수 있다.
- <47> 다만, 조성물중에 기타 첨가제로서 사용된 유기 물질이 잔류할 경우에는 추가의 소성 공정을 더욱 실시할 수도 있다.
- <48> 본 발명의 제2 구현예에 따르면 상기 광전기 촉매산화용 전극을 이용한 난분해성 폐수처리 방법을 제공한다.
- <49> 상기 광전기 촉매산화용 전극을 이용한 난분해성 폐수처리 방법은 통상의 방법으로 실시할 수 있으며, 일례로 자외선램프, 정전위기(potentiostat), 교반기 및 총유기탄소 측정기(TOC analyzer)가 구비된 폐수처리장치내에 상기 전극을 설치한 후 폐수를 유입시킴으로써 폐수중의 난분해성 유기 물질을 분해할 수 있다.
- <50> 본 발명에 따른 광전기 촉매산화용 전극은 폐수중의 포름산 외에 금속 산화물, 금속 유기 화합물, 매염제 등을 분해할 수 있다.
- <51> 상기한 전극은 산화와 환원 반응으로 OH 라디칼과 수소가 형성되는 메카니즘으로 폐수처리 외에 연료전지의 전극 제조를 위해 응용할 수 있다.
- <52> 이하 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <53> **(실시예 1)**
- <54> 티타늄이소프로폭사이드에 대하여 2차 증류수를 첨가하여 티타늄 디옥사이드 입자를 형성하고, 상기 입자에 염산을 첨가하여 TiO₂ 나노입자를 제조하였다. 제조된 TiO₂ 나노입자에 H₂O를 가한 후 생성되는 침전물은 원심분리기를 이용하여 침전물과 H₂O를 분리하였다. 원심분리 후 침전물에 염산을 천천히 교반하면서 가하여 TiO₂ 나노 입자가 분산된 티타늄 안정화 용액을 제조하였다. 상기 티타늄 안정화 용액에, 무수에탄올(Abs. EtOH)에 충분히 분산된 P25(Degussa P25, Degussa Corp.사제, 아나타제형:루티형의 결정상=70:30 중량비, 비표면적 50 m²g⁻¹)를 첨가한 후 폴리(에틸렌옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)폴리(에틸렌옥사이드)의 삼중블록 공중합체(pluronic P123)를 1-프로판올의 유기용매에 용해시켜 제조한 용액과 혼합하여 광흡수층 형성용 조성물을 제조하였다. 이때 P123:티타늄이소프로폭사이드:HCl:H₂O:1-프로판올은 1:109.7:181:7:1800의 몰비로 사용하였으며, 상기 TiO₂와 P25는 2:1의 중량비가 되도록 혼합하였다.
- <55> 상기 제조된 광촉매층 형성용 조성물을 1,000rpm으로 1분간 스피ن코팅기를 사용하여 ITO 유리 기판에 도포하였다. 광촉매층 형성용 조성물이 도포된 ITO 유리 기판을 40℃, 20% 이하의 습도하에서 24시간 동안 건조하고, 주형으로 사용된 P123의 계면활성제가 제거되도록 건조된 전극을 450℃에서 4시간 동안 소성시켜 전극을 제조하였다.
- <56> **(비교예 1)**
- <57> 티타늄이소프로폭사이드에 H₂O를 가한 후 생성되는 침전물은 원심분리기를 이용하여 침전물과 H₂O를 분리하였다. 원심분리 후 침전물에 염산을 천천히 교반하면서 가하여 TiO₂ 나노 입자가 분산된 티타늄 안정화 용액을 제조하였다. 주형인 폴리(에틸렌옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)폴리(에틸렌옥사이드)의 삼중블록 공중합체(pluronic P123)를 1-프로판올의 유기용매에 녹인 후 티타늄 안정화 용액과 혼합하고 1시간 정도 교반하여 광흡수층 형성용 조성물을 제조하였다. 이때 P123:티타늄이소프로폭사이드:HCl:H₂O:1-프로판올은 1:109.7:181:7:1800의 몰비로 사용하였다.
- <58> 상기 제조된 광촉매층 형성용 조성물을 1,000rpm으로 1분간 스피ن코팅기를 사용하여 ITO 유리 기판에

도포하였다. 광촉매층 형성용 조성물이 도포된 ITO 유리 기판을 40℃, 20% 이하의 습도하에서 24시간 동안 건조하고, 주형으로 사용된 P123을 제거하여 TiO₂ 나노입자내 기공이 형성되도록 건조된 전극을 450℃에서 4시간 동안 소성시켜 전극을 제조하였다.

<59> (물성 평가)

<60> 상기 실시예 1에서 제조된 전극에 대하여 투과전자 현미경 및 기공측정기를 이용하여 광촉매층내 형성된 기공의 크기를 측정하였다. 그 결과를 도 1a 내지 도 1d에 나타내었다.

<61> 상기 기공측정기로는, 톨루엔을 전극에 흡착 또는 탈착시키며 기체에 의한 오차를 기계 자체내에 있는 엘립소미터(Elliposometry)를 이용하여 보정함으로써 표면적과 전극내의 기공분포도 및 기공의 크기를 측정할 수 있는 엘립소미터 기공측정기(Elliposometry poroumeter)를 사용하였다.

<62> 도 1a는 실시예 1의 전극에 대한 고배율 투과전자현미경 관찰사진이고, 도 1b는 실시예 1의 전극에 대한 저배율 투과전자현미경 관찰사진이다.

<63> 도 1c는 실시예 1의 전극에 대한 기공 분포를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이고, 도 1d는 실시예 1의 전극내 기공직경에 따른 분포를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.

<64> 도 1c에서 x축의 P/P₀는 흡착되는 물질의 압력(P)을 물질의 포화 증기압(P₀)로 나눈 상대압력이고, y축은 흡착량을 부피(cc/g)로 나타낸 것이다.

<65> 도 1d에서 y축은 일정압력으로 기공 안에 질소를 흡착 또는 탈착할 때, 촉매 1g당 흡착 또는 탈착된 질소의 부피(cc/g)을 나타낸 것이다.

<66> 도 1a 및 도 1b로부터, 전극의 광촉매층내에 균일한 기공크기를 갖는 메조기공이 골고루 분산되어 있음을 알 수 있다. 또한, 도 1d에 나타난 바와 같이 전극의 광촉매층내 포함된 기공의 크기는 약 4.4 내지 7.5nm 임을 확인할 수 있다.

<67> (광전기 촉매 산화 반응 실험)

<68> 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전극에 대하여 광전기 촉매 산화 실험을 실시하였다.

<69> 광전기 촉매 산화실험은 하기와 같은 방법으로 실시하였다.

<70> 광전기 촉매 산화 실험 장치에서 반응기는 보로실리케이트(borosilicate) 재질에 직사각형 형태(75 mm X 100 mm X 125 mm, 두께 2.5 mm)로 공기 중에 열린 구조이며, 용량은 800mL이다. 광원(light source)으로는 주 파장이 365nm인 UV 램프(black light: Sankyo denki사제, Japan, F15T8BSB, 15W)를 사용하였으며, 반응기의 측면(100 mm X 125 mm)에서 조사되도록 하였다. 시료에 도달하는 자외선의 세기는 시료와 UV 램프사이의 거리를 이용하여 조절하였고, 자외선의 세기는 복사계(radiometer, San Gabriel사제, CA91778, U.S.A)를 이용하여 측정하였다. 광전기 촉매 산화용 전극을 반응기 중앙에 설치하고, 용액에 잠긴 전극의 면적은 35cm² 이 되도록 하였다. 측정 결과를 도 2에 나타내었다.

<71> 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 전극에 대한 광전기 촉매 산화 반응 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

<72> 도 2에 나타난 바와 같이, 메조기공성 TiO₂와 P25를 혼합하여 만든 실시예 1의 전극이 메조기공성의 TiO를 이용하여 만든 비교예 1의 전극에 비해 기준파장 365nm에 대한 362nm 파장에서의 UV 광 흡수율이 보다 우수하였다. 이 같은 결과는 실시예 1의 전극의 경우 혼합결정구조를 갖는 P25의 첨가로 광촉매층의 두께가 보다 증가되어 표면의 광촉매의 양이 증가하였기 때문이다.

<73> (포름산 분해 효과 평가)

<74> 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전극에 대하여 광전기 촉매 산화방법(PEC) 및 광촉매 산화방법(PC)에 의한 포름산 분해 효과를 평가하였다. 포름산 분해 효과는 광반응 시행 후 일정시간 간격으로 샘플을 채취하여 TOC로 분석하였다. 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

<75> 도 3은 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전극에 대하여 시간의 경과에 따른 광전기 촉매 산화방법(PEC) 및 광촉매 산화방법(PC)에 의한 포름산 분해 효과를 평가한 결과를 나타낸 그래프이고,

<76> 도 4는 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전극의 광전기 촉매 산화방법(PEC) 및 광촉매 산화방법(PC)에 의

한 포름산 분해량을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

- <77> 도 3에서 Y축의 C/Co는 시간당 샘플링하여 총유기화합물분석기(TOC analyzer)로 분석한 값/초기 시료를 총유기화합물 분석기(TOC analyzer)로 분석한 값을 의미한다.
- <78> 광반응을 진행되면 포름산이 분해되기 시작한다. 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 따른 전극에 의한 포름산의 분해효율은 10%이며, 실시예 1에 따른 전극에 의한 포름산 분해효율은 57%이었다. 즉 실시예 1의 전극에 의한 포름산 분해효율이 비교예 1의 전극보다 5배 정도 높은 것으로 나타났다. 이는 광활성이 우수한 P25를 첨가하여 표면의 TiO₂의 양이 늘어남으로써 포름산의 분해효율이 증가한 결과라 판단된다. 또한 실시예 1 및 비교예 1의 전극 모두 광전기 촉매 산화(PEC)의 분해효율이 광촉매 산화 효율(PC)보다 높은 것으로 조사되었다. 이는 광전기 촉매 산화에 의해 전자와 정공의 재결합 방지가 원활히 일어났기 때문이다.
- <79> **(실시예 2)**
- <80> 티타늄이소프로폭사이드에 H₂O를 가한 후 생성되는 침전물은 원심분리기를 이용하여 침전물과 H₂O를 분리하였다. 원심분리 후 침전물에 염산을 천천히 교반하면서 가하여 TiO₂ 나노 입자가 분산된 티타늄 안정화 용액을 제조하였다.
- <81> P25(Degussa P25, Degussa Corp.사제, 아나타제형:루티형의 결정상=70:30 중량비, 비표면적 50 m²g⁻¹)를 무수에탄올(abs. EtOH)에 충분히 분산시킨 후 P25와 흑연을 중량비로 5:5로 혼합하고, 바인더로서 폴리에틸렌 및 폴리아닐린 에머달딘 염을 더욱 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 이때 바인더의 첨가량은 전체 양의 20중량%가 되도록 하였다.
- <82> 상기 혼합용액을 앞서 제조된 티타늄 안정화 용액에 첨가한 후 폴리(에틸렌옥사이드)폴리(프로필렌옥사이드)폴리(에틸렌옥사이드)의 삼중블록 공중합체(pluronic P123)를 유기용매에 용해시켜 제조한 용액과 혼합하여 광흡수층 형성용 조성물을 제조하였다. 이때 P123:티타늄이소프로폭사이드:HCl:H₂O:1-프로판올은 1:109.7:181:7:1800의 몰비로 사용하였으며, 상기 TiO₂ 와 P25는 2:1의 중량비가 되도록 혼합하였다.
- <83> 상기 광흡수층 형성용 조성물을 호모게나이저(Nissei사제, US-600NCVP)를 사용하여 20분 동안 충분히 분산시키고, 흑연 기관을 상기 혼합용액에 침지시킨 후 130°C 오븐에서 90분 동안 베이킹하여 흑연기관의 지지체에 TiO₂ 및 흑연의 혼합물이 코팅된 전극을 제조하였다.
- <84> **(비교예 2)**
- <85> P25(Degussa P25, Degussa Corp.사제, 비표면적 50 m²g⁻¹)를 무수 에탄올에서 2시간 이상 초음파 처리하여 충분히 분산시킨 후 흑연(timcal grafite & carbon, KS6)과 바인더로서 폴리에틸렌 및 폴리아닐린 에머달딘 염을 넣고 24시간 상온에서 교반하였다. 그 후, 55°C 오븐에서 24시간 이상 건조시켜 용매를 증발시켜 TiO₂-흑연 파우더를 얻었다. 제조된 TiO₂-흑연 파우더를 100 mmX50 mm 크기의 성형기에 넣고 3ton의 압력으로 성형한 후 130°C에서 90분 동안 베이킹하여 전극을 제조하였다.
- <86> **(포름산 분해 효과 평가)**
- <87> 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 전극에 대하여 앞서와 동일한 방법으로 실시하여 포름산 분해 효과를 평가하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- <88> 도 5는 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 전극에 대하여 광전기 촉매 산화방법 및 광촉매 산화방법에 의한 포름산 분해 효과를 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.
- <89> 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 2에 따른 전극은 50% 미만의 포름산 분해 효율을 나타낸 반면, 실시예 1 및 2에 따른 전극은 모두 55% 이상의 포름산 분해효율을 나타내었다. 특히 실시예 2의 전극은 흑연 지지체를 사용함으로써 비교예 2의 전극에 비해 우수한 전도도 및 강도를 나타낼 수 있어 더욱 우수한 포름산 분해 효율을 나타낸 것으로 생각된다.
- <90> 세 전극 모두에 있어서 광전기 촉매 산화반응이 광촉매 산화반응보다 포름산 분해효율이 우수였으나, 실시예 1 및 2에 따른 전극이 비교예 2에 따른 전극에 비해 보다 우수한 광전기 촉매 산화 반응을 나타내었다. 이는 광

전기 촉매 산화반응의 경우 여기된 전자가 정공과 재결합되는 것을 방지하여 광산화(photooxidation) 및 광환원 (photoreduction)이 원활하게 일어나기 때문이다.

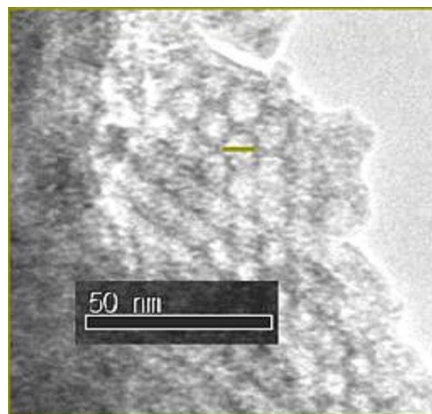
<91> 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면의 간단한 설명

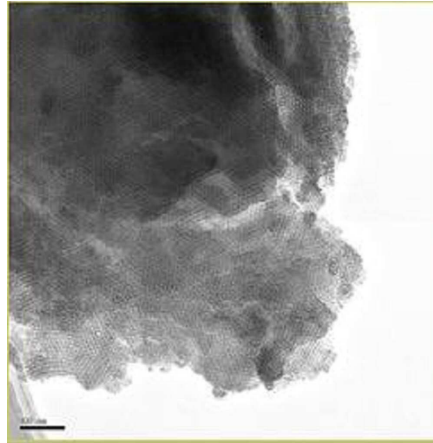
- <92> 도 1a는 실시예 1의 전극에 대한 고배율 투과전자현미경 관찰사진이다.
- <93> 도 1b는 실시예 1의 전극에 대한 저배율 투과전자현미경 관찰사진이다.
- <94> 도 1c는 실시예 1의 전극에 대한 기공 분포를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- <95> 도 1d는 실시예 1의 전극내 기공 직경에 따른 분포를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- <96> 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 전극에 대한 광전기 촉매 산화 반응 실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- <97> 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전극에 대하여 시간의 경과에 따른 광전기 촉매 산화방법(PEC) 및 광촉매 산화방법(PC)에 의한 포름산 분해 효과를 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.
- <98> 도 4는 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전극의 광전기 촉매 산화방법(PEC) 및 광촉매 산화방법(PC)에 의한 포름산 분해량을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.
- <99> 도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 전극에 대하여 광전기 촉매 산화방법 및 광촉매 산화방법에 의한 포름산 분해 효과를 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

도면

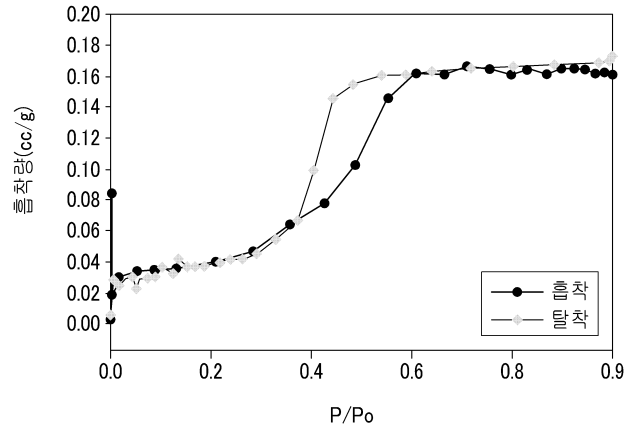
도면1a



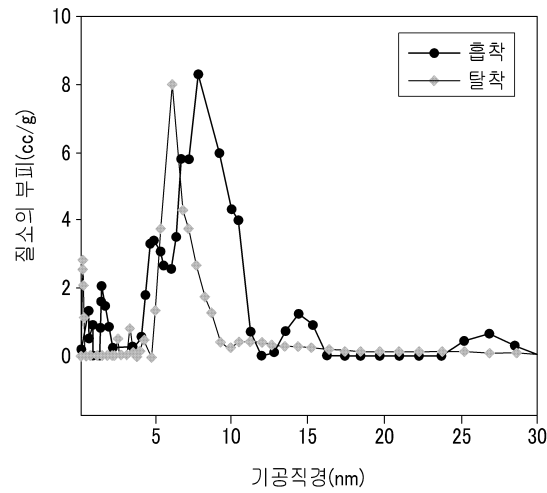
도면1b



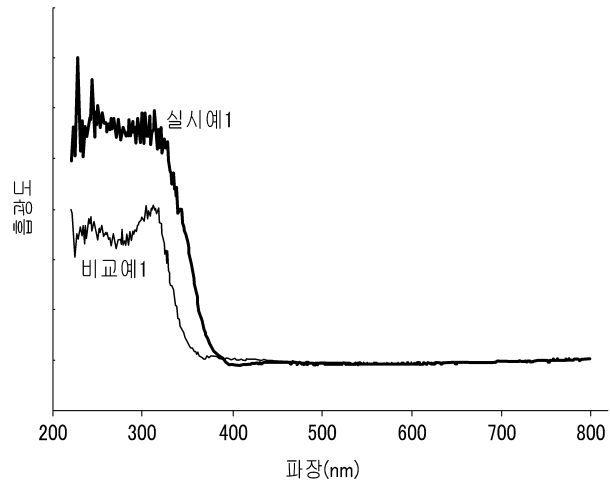
도면1c



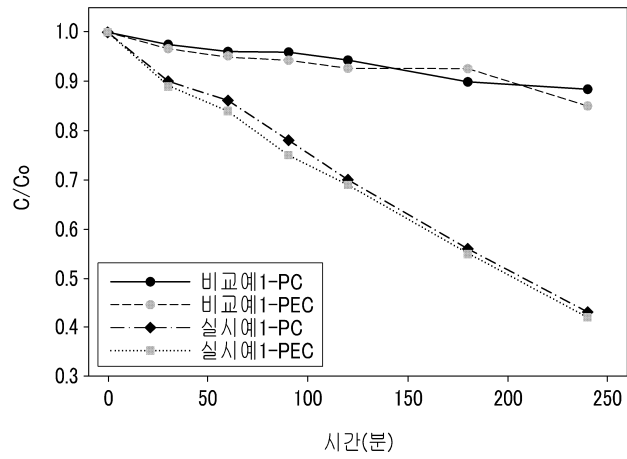
도면1d



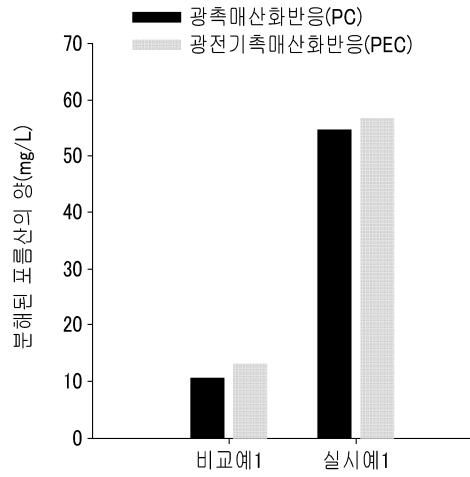
도면2



도면3



도면4



도면5

