



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062067
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/461 (2006.01) *D01D 5/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/46109 (2013.01)
D01D 5/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0153478
(22) 출원일자 2019년11월26일
심사청구일자 2019년11월26일
(30) 우선권주장
1020180147414 2018년11월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김동완
서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43, 102동 60
8호
김재찬
서울특별시 성북구 개운사길 66, 308호
(74) 대리인
정은열, 김태훈

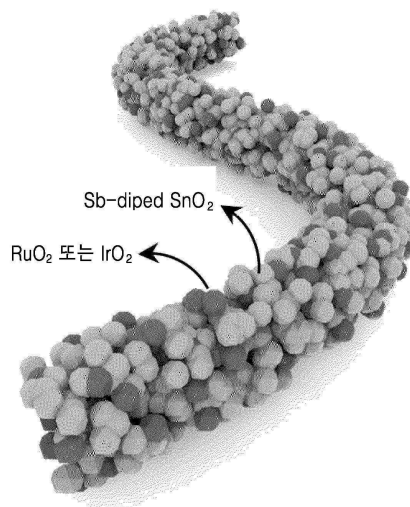
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전기화학적 수처리용 전극소재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기화학적 수처리용 전극소재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2), 및 루테튬산화물(RuO_2) 또는 이리듐산화물(IrO_2)을 포함하고, 나노섬유 형태로 형성된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 2001/46133 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016M3A7B4909318

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노소재원천기술개발사업

연구과제명 폐수 처리용 귀금속 저감, 신규 고효율 전기촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학적 수처리용 전극소재에 있어서,
안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂), 및 루테튬산화물(RuO₂) 또는 이리듐산화물(IrO₂)을 포함하고,
나노섬유 형태로 형성된 전기화학적 수처리용 전극소재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
루테튬(Ru)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30인 전기화학적 수처리용 전극소재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30인 전기화학적 수처리용 전극소재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 전기화학적 수처리용 전극소재는 바인더(binder) 및 도전재(conductive material)와 혼합되고, 지지체 상에 코팅되어 전기화학적 수처리용 애노드(anode)를 형성하는 전기화학적 수처리용 전극소재.

청구항 5

제1 유기용매에 SnCl₂, SbCl₃ 및 제1 고분자가 용해된 코어 용액, 및 제2 유기용매에 RuCl₃ 수용액 또는 IrCl₃ 수용액 및 제2 고분자가 용해된 셸 용액을 각각 준비하는 단계;
이중 노즐의 내측에 상기 코어 용액을 주입하고, 상기 이중 노즐의 외측에 상기 셸 용액을 주입한 후, 전기방사하여 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계;
상기 나노섬유 전구체를 1차 가열하여 안정화시키는 단계; 및
안정화된 상기 나노섬유 전구체를 2차 가열하여, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유, 또는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유를 제조하는 단계;
를 포함하는 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,
상기 제1 고분자는 PVP(polyvinylpyrrolidone)이고,

상기 제2 고분자는 PMMA(polymethylmethacrylate)이며,

상기 제1 및 제2 유기용매는 DMF(dimethylformamide)인 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

루테튬(Ru)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30인 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30인 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계에서, 전기방사되는 상기 코어 용액의 유량은 0.7 ~ 0.9 ml/h이고, 상기 셸 용액의 유량은 0.1 ~ 0.3 ml/h인 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계에서, 상기 나노섬유 전구체는 900 ~ 1,100 rpm으로 회전하는 회전 수집기(rotating collector)에 의해 수집되는 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 11

청구항 5에 있어서,

상기 나노섬유 전구체를 안정화하는 단계는, 상기 나노섬유 전구체를 180 ~ 220 °C로, 1 ~ 3 시간 동안 가열하는 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

청구항 12

청구항 5에 있어서,

상기 복합 나노섬유를 제조하는 단계는, 상기 나노섬유 전구체를 450 ~ 500 °C로, 10 ~ 14 시간 동안 가열하는 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 수처리용 전극소재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 공장이나 사업소 등에서 배출되는 산업폐수 내의 유해물질이나 오염물질을 제거하는 폐수처리 분야에서 다양한 방식의 수처리 기술이 사용되고 있는데, 산업 발전에 따라 폐수의 성상이 다양하고 복잡해지고 있기 때문에 종래의 생물학적 공정이나 물리화학적 공정을 통한 처리가 더욱 어려워지고 있다. 최근에는 이러한 난분해성 물질을 처리하기 위한 방안으로서 전기화학적 처리방법이 시도되고 있다. 전기화학적 수처리는 다양한 유기 오염물을 분해할 수 있고, 유독한 화학 약품을 사용하지 않아도 되기 때문에 처리효율 및 환경친화적인 측면에서 각광받는 수처리 기술로 꼽히고 있다. 이러한 전기화학적 수처리는 상수나 폐수, 하수, 오수에 전해질이나 기타 첨가제를 첨가한 후 반응기에 설치된 양극과 음극에 전기를 가하여, 오염물을 전극에 부착시켜 직접 전자 전달을 통해 산화시키거나, 또는 전기화학적 반응을 통해 산화제를 생성하여 오염물을 분해하는 기술로서, 주로 중금속 폐수나 고농도의 염색 폐수처리 등에 이용되고 있다. 전기화학적 수처리 장치의 일례는 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 개시되어 있다.

[0004] 한편, 전기화학적 수처리 효율을 향상시키기 위해서는 전극소재 개발이 필수적이다. 전기화학적 촉매반응으로는 산소발생, 유기물 산화, 질소화합물 산화, 염소가스 발생 등이 있다. 이러한 촉매반응들은 각기 다른 표준전위에서 일어나게 되는데 특정 전위에서 폐수를 처리할 경우 오염물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있지만, 극히 낮은 산소발생 전압을 가지는 전극소재를 사용할 경우 산소발생이 주도적으로 일어나 전기화학적 수처리에서 에너지효율을 저하시킬 수 있다. 사용 전극에 따라 애노드(anode)에서는 산소발생의 전위를 높이고 (높은 과전압 = 높은 에너지) 유기물이나 질소화합물의 산화반응 전위를 낮출 수 있다. 애노드에 사용되는 대표적인 전극소재로는 귀금속이 있는데, 귀금속은 희소성이 있고 제조에 고비용이 소요되기 때문에, 실제적으로 대규모 응용에는 한계가 있다.

[0005] 이에 수처리 효율 및 가격경쟁력이 있는 전기화학적 수처리용 전극소재 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2016-0070646 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 안티몬 도핑 주석산화물, 및 루테튬산화물 또는 이리듐산화물의 복합 소재화를 통해 난분해성 폐수처리가 가능하고, 과량의 산소발생반응을 제한하는 전기화학적 수처리용 전극소재를 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은 전기방사법을 이용하여 안티몬 도핑 주석산화물/루테튬산화물의 복합 나노구조체, 또는 안티몬 도핑 주석산화물/이리듐산화물의 복합 나노구조체의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재는 전기화학적 수처리용 전극소재에 있어서, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2), 및 루테튬산화물(RuO_2) 또는 이리듐산화물(IrO_2)을 포함하고, 나노섬유 형태로 형성된다.

[0012] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재에 있어서, 루테튬(Ru)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재에 있어서, 이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재에 있어서, 상기 전기화학적 수처리용 전극소재는

바인더(binder) 및 도전재(conductive material)와 혼합되고, 지지체 상에 코팅되어 전기화학적 수처리용 애노드(anode)를 형성할 수 있다.

[0015] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법은 제1 유기용매에 SnCl_2 , SbCl_3 및 제1 고분자가 용해된 코어 용액, 및 제2 유기용매에 RuCl_3 수용액 또는 IrCl_3 수용액 및 제2 고분자가 용해된 셸 용액을 각각 준비하는 단계; 이중 노즐의 내측에 상기 코어 용액을 주입하고, 상기 이중 노즐의 외측에 상기 셸 용액을 주입한 후, 전기방사하여 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계; 상기 나노섬유 전구체를 1차 가열하여 안정화시키는 단계; 및 안정화된 상기 나노섬유 전구체를 2차 가열하여, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유, 또는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/이리듐산화물(IrO_2) 복합 나노섬유를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 상기 제1 고분자는 PVP(polyvinylpyrrolidone)이고, 상기 제2 고분자는 PMMA(polymethylmethacrylate)이며, 상기 제1 및 제2 유기용매는 DMF(dimethylformamide)일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 루테튬(Ru)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)가 1:3 ~ 1:30일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계에서, 전기방사되는 상기 코어 용액의 유량은 0.7 ~ 0.9 ml/h이고, 상기 셸 용액의 유량은 0.1 ~ 0.3 ml/h일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계에서, 상기 나노섬유 전구체는 900 ~ 1,100 rpm으로 회전하는 회전 수집기(rotating collector)에 의해 수집될 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 상기 나노섬유 전구체를 안정화하는 단계는, 상기 나노섬유 전구체를 180 ~ 220 °C로, 1 ~ 3 시간 동안 가열할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재 제조방법에 있어서, 상기 복합 나노섬유를 제조하는 단계는, 상기 나노섬유 전구체를 450 ~ 500 °C로, 10 ~ 14 시간 동안 가열할 수 있다.

[0024] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0025] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 금속산화물과 귀금속산화물의 복합화를 통한 전기화학적 수처리용 전극소재를 개발함으로써, 귀금속산화물의 비율을 감소시켜 전극 제조비용 측면에서 경제성을 제고하고, 전기화학적 염소발생을 통한 난분해성 폐수 처리가 가능하며, 수처리 시 과도한 산소발생반응을 제한하며, 아울러 수처리 효율을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재를 도시한 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법을 도시한 공정도이다.

도 3은 본 발명의 일실시에에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일실시에에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유의 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일실시에에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유를 적용한 수처리용 전극의 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유를 적용한 수처리용 전극의 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이다.

도 8의 (a)는 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유를 적용한 수처리용 전극의 비스페놀 A(bisphenol A) 분해 효율 분석 결과 그래프이고, 도 8의 (b) 상기 전극의 유리 잔류 염소(free chlorine) 발생량 분석 결과 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유 및 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유 각각을 적용한 수처리용 전극의 성능을 상용 전극과 비교한 결과로서, 도 9의 (a)는 비스페놀 A(bisphenol A) 분해 효율 분석 결과 그래프이고, 도 9의 (b)는 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유의 성능을 안티몬 도핑 주석산화물 나노섬유와 루테튬산화물 나노섬유가 단순 혼합된 수처리 전극과 비교한 결과로서, 도 10의 (a)는 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이고, 도 10의 (b)는 비스페놀 A(bisphenol A) 분해 효율 분석 결과 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시에에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유의 염소종 발생 전류 효율을 계산한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재를 도시한 개략도이다.

[0034] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂), 및 루테튬산화물(RuO₂) 또는 이리듐산화물(IrO₂)을 포함하고, 나노섬유 형태로 형성된다.

- [0036] 본 발명은 전기화학적 수처리용 전극소재에 관한 것이다. 전기화학적 수처리 기술은 다양한 유기 오염물을 분해할 수 있고, 유독한 화학 약품을 사용하지 않아도 되기 때문에 최근 수처리 기술로 각광받고 있다. 이러한 전기화학적 수처리에 있어서, 수처리 효율을 향상시키기 위한 전략적 선택 중 하나로서 전극소재 개발을 들 수 있다. 또한, 현재까지 귀금속산화물이 주로 전극소재로 사용되기 때문에 전기화학적 수처리용 전극의 경제성이 높지 않은 편이다. 이에 수처리 효율 및 경제성을 향상시키기 위한 방안으로서, 귀금속산화물과 비귀금속산화물을 복합 소재화한 본 발명이 안출되었다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂), 및 루테튬산화물(RuO₂) 또는 이리듐산화물(IrO₂)을 포함한다. 즉, 귀금속산화물인 루테튬산화물 또는 이리듐산화물과, 비귀금속산화물인 안티몬 도핑 주석산화물이 복합된 소재이다. 이러한 복합 소재는 1차원 나노섬유 형태로 형성되는데, 구체적인 제조과정은 후술한다.
- [0039] 여기서, 안티몬 도핑 주석산화물과 루테튬산화물, 및 안티몬 도핑 주석산화물과 이리듐산화물은 층상으로 분리되는 것이 아니라, 서로 혼재되어 나노섬유를 구성한다. 이러한 안티몬 도핑 주석산화물/루테튬산화물 복합 나노섬유 또는 안티몬 도핑 주석산화물/이리듐산화물 복합 나노섬유는 소정의 지지체 상에 코팅되어 산소를 발생시키거나 오염물을 분해하는 애노드(anode) 전극으로 활용될 수 있다. 즉, 상기 복합 나노섬유는 전극 활물질로 제공된다. 이때, 복합 나노섬유는 바인더(binder), 및 도전재(conductive material)와 혼합되어 지지체 상에 코팅될 수 있다. 상기 바인더의 일례로는 Nafion binder 등을 들 수 있고, 도전재로는 카본 블랙(carbon black) 등과 같은 탄소 도전재를 사용할 수 있다. 이때, 상기 복합 나노섬유와 탄소 도전재의 함량비는 90:10 ~ 70:30, 바람직하게는 80:20이 적합하다. 다만, 그 함량비는 탄소 도전재의 종류에 따라 달라질 수 있다. 한편, 상기 지지체로는 스테인리스 강, 티타늄 포일(Ti foil), 니켈 포일(Ni foil), 카본 페이퍼(carbon paper) 등을 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재는 나노섬유 구조로 수처리 효율 향상에 기여할 뿐 아니라, 산소 발생반응 및 오염물 분해 성능이 루테튬(Ru)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ration), 이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비에 따라 제어될 수 있다. 여기서, 루테튬(Ru)과 주석(Sn), 이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비는 1:3 ~ 1:30 범위 내일 수 있다. 이 경우, 루테튬 또는 이리듐의 함량이 증가함에 따라 애노드에서의 산소발생 효율이 상승하게 된다. 이는 루테튬산화물, 또는 이리듐산화물의 산소발생반응 성능에 기인하는 것으로 해석된다. 한편, 주석의 함량이 증가하면 산소발생전압이 높아진다. 한편, 오염물 분해 성능은 비스페놀 A(bisphenol A)를 대상으로 한 실험결과, 루테튬/주석 비율 또는 이리듐/주석 비율이 1:30일 때에 가장 효과적이었다. 이는 산소발생 반응을 억제하고 염소발생 반응을 극대화한 결과로 판단된다.
- [0043] 종합적으로, 본 발명은 금속산화물과 비귀금속산화물의 복합화를 통해 비귀금속산화물의 비용을 감소시켜 전극 제조비용을 낮추고, 나노섬유 형태로 제공되어 수처리 효율을 감소시키며, 루테튬과 주석의 원자비, 이리듐과 주석의 원자비를 조정하여 산소발생 효율을 제어하고, 나아가 전기화학적 염소발생을 통해 난분해성 폐수를 처리할 수 있다.
- [0045] 이하에서는 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0046] 도 2는 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- [0047] 도 2를 참고로, 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조방법은 (a) 제1 유기용매에 SnCl₂, SbCl₃ 및 제1 고분자가 용해된 코어 용액, 및 제2 유기용매에 RuCl₃ 수용액 또는 IrCl₃ 수용액 및 제2 고분자가 용해된 셸 용액을 각각 준비하는 단계; (b) 이중 노즐의 내측에 코어 용액을 주입하고, 이중 노즐의 외측에 셸 용액을 주입한 후, 전기방사하여 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체를 형성하는 단계; (c) 상기 나노섬유 전구체를 1차 가열하여 안정화시키는 단계; 및 (d) 안정화된 나노섬유 전구체를 2차 가열하여 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-

doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유, 또는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0049] 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재의 제조는 전기방사법을 이용한다. 이를 위해서, 먼저 코어 용액과 셸 용액을 준비한다. 코어 용액 및 셸 용액은 전기방사에 적합한 점성을 가지는 용액으로, 코어 용액은 제1 유기용매에 SnCl₂, SbCl₃, 및 제1 고분자를 균일하게 용해시켜 얻을 수 있고, 셸 용액은 제2 유기용매에 RuCl₃ 수용액(RuCl₃ · H₂O) 또는 IrCl₃ 수용액(IrCl₃ · 3H₂O) 및 제2 고분자를 용해시켜 제조할 수 있다. 즉, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유를 제조하는 경우에는 제2 유기용매에 RuCl₃ 수용액(RuCl₃ · H₂O) 및 제2 고분자를 용해시켜 셸 용액을 제조할 수 있고, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유를 제조하는 경우에는 제2 유기용매에 IrCl₃ 수용액(IrCl₃ · 3H₂O) 및 제2 고분자를 용해시켜 셸 용액을 제조할 수 있다.

[0050] 여기서, 제1 및 제2 유기용매는 방사용제로서, 예를 들어 DMF(dimethylformamide)를 사용할 수 있다. 한편, 코어 용액에 사용되는 제1 고분자로 PVP(polyvinylpyrrolidone)를, 셸 용액에 사용되는 제2 고분자로 PMMA(polymethylmethacrylate) 등을 사용할 수 있다. 다만, 상기 제1 및 제2 유기용매, 제1 및 제2 고분자는 일실시예에 불과하므로, 특정 유기용매에 용해되는 소정의 고분자로서, 전기방사가 가능하다면, 유기용매 및 고분자에 특별한 제한은 없다.

[0051] 여기서, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유에 있어서 루테튬(Ru)과 주석(Sn)의 원자비(atomic ratio)는 1:3 ~ 1:30으로 조정될 수 있다. 또한, 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유에 있어서 이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비도 1:3 ~ 1:30으로 조정될 수 있다. 이에 따른 전구체의 양은 아래 [표 1]과 같다.

표 1

Ru:Sn 또는 Ir:Sn 원자비	RuCl ₃ · H ₂ O 또는 IrCl ₃ · 3H ₂ O (g)	SnCl ₂ (g)	SbCl ₃ (g)
1:30	0.1	0.11059	0.01441
1:10	0.1	0.44235	0.05765
1:3	0.1	0.55294	0.07206

[0053] 다음, 이중 노즐을 이용한 전기방사법으로 나노섬유 전구체를 제조한다. 전기방사는 연속적인 유/무기 나노섬유가 높은 전기장 하에서 연신이 되어 접지된 하부 수집기(collector) 위에 형성되는 것을 기본 원리로 한다. 일반적인 전기방사 장치는 액상의 점성을 지닌 전구체를 밀어낼 수 있는 실린지 펌프, 고전압 발생기, 전구체를 토출하여 나노섬유를 뽑아내는 부분으로서 팁(tip)에 바늘(needle)이 부착된 노즐(nozzle), 및 토출된 나노섬유를 모으는 부분인 수집기(collector) 등으로 구성되는데, 전기방사법은 공지 기술이므로 자세한 설명은 생략한다. 본 발명에서는 외관이 내관을 감싸는 구조의 이중 노즐을 사용하는데, 내관에 코어 용액을 주입하고, 외관에 셸 용액을 주입한 후, 전기방사한다. 이로써, 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체가 형성된다. 여기서, 이중 노즐의 바늘에 인가되는 전압은 14 ~ 15 kV의 고전압이고, 이중 노즐에서의 코어 용액의 유량은 0.7 ~ 0.9 ml/h, 셸 용액의 유량은 0.1 ~ 0.3 ml/h일 수 있다. 다만, 이는 전기방사에 따른 일실시예이고, 반드시 이에 한정되어 권리범위가 정해져야 하는 것은 아니다. 또한, 수집기로서는, 회전하는 회전 수집기(rotating collector)를 사용할 수 있고, 이때 회전수는 900 ~ 1,100 rpm 범위일 수 있는데, 수집기의 종류 및 회전수는 상기 나노섬유 전구체의 성분 조성에 따라 변경 가능하다.

[0055] 상기 방식에 따라 수집기에 코어-셸 구조의 나노섬유 전구체가 수집되면, 안정화 공정을 거친다. 여기서, 상기 나노섬유 전구체를 1차 가열한다. 이때, 가열조건의 일례로, 나노섬유 전구체를 180 ~ 220 °C로, 1 ~ 3 시간 동안 가열할 수 있다. 이때, 가열장치로는 머플로(muffle furnace) 등을 이용할 수 있다. 이러한 1차 가열을 통해 나노섬유 전구체는 보다 안정적인 나노섬유 형태를 유지할 수 있다.

- [0057] 마지막으로, 안정화된 나노섬유 전구체를 2차 가열하여 열처리(calcination)한다. 일실시예로, 머플로(muffle furnace)를 사용하여, 나노섬유 전구체를 450 ~ 500 °C로, 10 ~ 14 시간 동안 열처리할 수 있다. 열처리 공정 동안, 제1 및 제2 고분자는 열분해로 제거되고, Sn(Sb) 및 Ru(또는 Ir) 이온들은 내외부로 서로 분리되어 혼합된 상태로 각각 산화되어, 결국 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유, 또는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유가 형성된다.
- [0059] 이렇게 얻어진 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유, 또는 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유를 전술한 방식으로 지지체 상에 코팅하여 전기화학적 수처리용 전극에 활용할 수 있다.
- [0061] 이하에서는 구체적 실시예 및 평가예를 들어 보다 상세하게 본 발명을 설명한다.
- [0063] 실시예 1: 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/루테튬산화물(RuO₂) 복합 나노섬유 제조
- [0064] 8.3 wt.% PMMA 및 10g DMF 용액에 SnCl₂ 및 SbCl₃ (Sn:Sb = 10:1의 몰비)를 용해시켜 ATO (Sb-doped SnO₂) 코어 용액을 제조한다. 10 wt.% PVP와 10g DMF 용액에 RuCl₃·H₂O (> 99 %, Kojima Chemicals Co., Japan)를 용해시켜 RO (RuO₂) 쉘 용액을 제조한다. 각각의 용액을 플라스틱 주사기에 넣고 스테인레스 스틸 이중 노즐에 연결한 후, 14.5 kV의 고전압을 인가하여 방사한다. 이때, 코어에서의 유량은 0.8 ml/h, 쉘에서의 유량은 0.2 ml/h로 조정한다. 방사된 나노섬유를 1000 rpm으로 회전하는 회전 수집기를 이용해 수집한다. 방사 직후, 나노섬유를 머플로(muffle furnace)를 이용해, 200 °C에서 2시간 동안 가열한 다음, 450 °C에서 12 시간 동안 열처리함으로써, 안티몬 도핑 주석산화물/루테튬산화물(ATO/RO) 복합 나노섬유를 제조한다.
- [0065] 여기서, Sn과 Ru의 원자비율을 30:1, 10:1, 3:1로 조정하여, ATO/RO(30:1), ATO/RO(10:1), ATO/RO(3:1) 복합 나노섬유를 제조했다.
- [0067] 실시예 2: ATO/RO 복합 나노섬유 기반 전기화학적 수처리 전극 제조
- [0068] 상기 실시예 1에서 제조된 각각의 ATO/RO 복합 나노섬유를 Nafion biner, 및 Super P carbon과 혼합하여 활물질 제조하고, 그 활물질을 티타늄 포일(Ti foil)에 코팅하여 전극을 제조했다. 이때, 복합 나노섬유와 Super P carbon은 85:15 wt/wt 비율로 혼합하고, 티타늄 포일 단위 면적당 활물질 질량은 평균 2.5 mg/cm²이다.
- [0070] 실시예 3: 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO₂)/이리듐산화물(IrO₂) 복합 나노섬유 제조
- [0071] 상기 실시예 1에서 RuCl₃·H₂O 전구체를 IrCl₃·3H₂O 전구체로 대체하여 IO (IrO₂) 쉘 용액을 제조하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 안티몬 도핑 주석산화물/이리듐산화물(ATO/IO) 복합 나노섬유를 제조했다. 여기서, 이리듐(Ir)과 주석(Sn)의 원자비는 1:30으로 조정했다.
- [0073] 실시예 4: ATO/IO 복합 나노섬유 기반 전기화학적 수처리 전극 제조
- [0074] 상기 실시예 3에서 제조된 ATO/IO 복합 나노섬유를 사용하여, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전극을 제조했다.
- [0076] 비교예 1: 루테튬산화물(RO) 나노섬유 제조

- [0077] 0.2g의 RuCl_3 수용액을 단일 노즐을 사용해 상기 실시예 1과 같은 전기방사 공정을 통해, 순수 RO 나노섬유를 제조했다.
- [0079] 비교예 2: 루테튬산화물(RO) 나노섬유 기반 전기화학적 수처리 전극 제조
- [0080] 상기 비교예 1에서 제조된 RO 나노섬유를 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전극을 제조했다.
- [0082] 평가예 1: 복합 나노섬유의 구조 분석
- [0083] 상기 실시예 1에서 제조된 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유, 및 상기 실시예 3에서 제조된 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/이리듐산화물(IrO_2) 복합 나노섬유 각각을 대상으로 주사전자현미경, 및 X선 회절분석 패턴을 이용하여 그 구조를 분석했다.
- [0084] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 이미지로서, 이를 참고하면, 실시예 1 및 비교예 1에 의해 각각 제조된 나노섬유가 Sn과 Ru의 원자비에 상관없이, 모두 1차원 나노섬유 구조로 합성되었음을 알 수 있다.
- [0085] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유의 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 나타낸다. 여기서, RuO_2 피크(peak)는 RuO_2 함유량 증가에 따라 강도(intensity)가 증가하는 것을 확인하였는바, Sn과 Ru의 비율에 따라 원하는 특성을 갖는 ATO/RO 복합 소재 합성이 가능함을 알 수 있다. 또한, 그 결과는 Sn(Sb) 및 Ru 이온들이 서로 분리되어 산화됨으로써 각각 ATO 및 RO로 산화되는 것을 나타낸다.
- [0087] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/이리듐산화물(IrO_2) 복합 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 나타낸다.
- [0088] 평가예 1과 비교하면, 루테튬(Ru) 원소를 이리듐(Ir)으로 변경하였음에도 1차원 나노섬유 구조로 합성되었음을 알 수 있다. 또한, 결정 구조에서는 매우 낮은 강도(Intensity)의 IrO_2 가 검출되었으며, 이는 ATO/RO 1:30 나노섬유의 분석결과와 유사하다.
- [0090] 평가예 2: 복합 나노섬유 기반 전극 성능 평가
- [0091] 실시예 2 및 실시예 4에서 각각 제조된 전기화학적 수처리용 전극의 성능을 분석하였다.
- [0092] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유를 적용한 수처리용 전극의 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이다. 여기서, 주사속도(scan rate) 10 mV/s, 일반적 수소전극 대로 전환한 0.0 ~ 2.5 V의 전압 범위(vs, Normal Hydrgen Electrode: NHE), 1 M KOH 수용액, Hg/HgO 기준전극, Pt mesh 상대전극의 조건 하에서, 실시예 2 및 평가예 2에서 각각 제조된 전극에 대한 산소발생반응을 측정하였다. 이때, 전압은 일반적인 수소전극대비 전압이다. 그 결과, 산소발생반응 성능이 뛰어난 Ru의 함량이 높을수록 산소발생 효율이 증가하는 경향을 보였고, Sn/Ru 비율에서 Sn 함량이 높을수록 산소발생전압이 증가하였다. 이로써, Sn/Ru 비율을 통해 산소발생전압 조절이 가능함을 알 수 있다.
- [0094] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/이리듐산화물(IrO_2) 복합 나노섬유를 적용한 수처리용 전극의 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction,

OER) 분석 결과 그래프이다. 여기서, 주사속도, 전해질 등은 상기 ATO/RO 복합 나노섬유 전극과 같은 측정 조건 하에서 실시되었다. 그 결과, 산소발생반응에서 482 mV의 과전압을 나타내었다. ATO/IO 복합 나노섬유 수처리용 전극은 같은 비율의 ATO/RO 복합 나노섬유 전극에 비해 낮은 산소발생 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0096] 도 8의 (a)는 본 발명에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬 산화물(RuO_2) 복합 나노섬유를 적용한 수처리용 전극의 비스페놀 A(bisphenol A) 분해 효율 분석 결과 그래프이고, 도 8의 (b) 상기 전극의 유리 잔류 염소(free chlorine) 발생량 분석 결과 그래프이다.

[0097] 전기화학적 수처리용 전극에 적용된 나노섬유의 전기촉매 활성을 평가하기 위해, 실시예 2 및 평가예 2에서 황 물질에 슬러리를 혼합하여 지지체에 코팅한 후, 비스페놀 A의 분해 및 유리 잔류 염소 발생 성능을 분석하였다. 그 분석은 전류밀도 3 mA/cm^2 , 초기농도 0.25 mM, NaCl 초기농도 0.02 M의 조건에서 측정한 결과를 바탕으로 한다. 그 결과, Ru가 가장 적게 포함된 Sn:Ru=30:1의 비율에서 유리 잔류 염소 발생량이 가장 많았고, 20 분만에 비스페놀 A가 모두 분해되었다. 이를 통해서, 안티몬 도핑 주석산화물과 루테튬산화물의 비율 최적화를 통해 산소발생반응을 억제하고 염소발생 반응을 극대화함에 따라 난분해성 유기물 분해가 가능해짐을 알 수 있다.

[0099] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬 산화물(RuO_2) 복합 나노섬유 및 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/이리듐산화물(IrO_2) 복합 나노섬유 각각을 적용한 수처리용 전극의 성능을 상용 전극과 비교한 결과로서, 도 9의 (a)는 비스페놀 A(bisphenol A) 분해 효율 분석 결과 그래프이고, 도 9의 (b)는 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이다.

[0100] 상용 전극과의 비교를 위해 Ti 기판위에 RuO_2 , IrO_2 , $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$ 가 각각 코팅되어 있는 전극을 구입하여 비스페놀 A의 분해 성능을 분석하였다. 상용전극의 분석은 본 발명에서 합성된 전기화학적 수처리용 전극과 같은 조건 하에서 진행되었다. 그 결과, Sn:Ru=30:1의 비율의 나노섬유 전극이 상용 전극들에 비해 우수한 비스페놀 A 분해 효율을 나타냈다. 비스페놀 A 분해 효율은 ATO/RO 나노섬유 > 상용 RuO_2 > 상용 IrO_2 > 상용 $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$ 전극 순으로 우수한 것으로 나타났다. 도 9의 (b)는 산소 발생 효율 분석 결과를 상용 수처리용 전극들과 비교한 그래프이다. 상용 RuO_2 전극의 경우 ATO/RO 30:1 나노섬유 전극과 유사한 산소발생효율을 나타내지만 상용 IrO_2 와 상용 $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$ 전극은 산소발생 과전압이 낮게 나타나는 것으로 보아 같은 전류에서 산소발생에 소모되는 전류가 많은 것을 파악 할 수 있다. 이와 같은 결과는 도 9(a)에서 나타난 비스페놀 A 분해 효율 분석결과와 일치하는 경향성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0102] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유의 성능을 안티몬 도핑 주석산화물 나노섬유와 루테튬산화물 나노섬유가 단순 혼합된 수처리 전극과 비교한 결과로서, 도 10의 (a)는 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction, OER) 분석 결과 그래프이고, 도 10의 (b)는 비스페놀 A(bisphenol A) 분해 효율 분석 결과 그래프이다.

[0103] 비교를 위해 ATO 나노섬유/RO 나노섬유를 Sn:Ru 비율 30:1로 단순 혼합하여 가 Ti 기판위에 실시예 2와 같이 도포하였다. 단순 혼합 전극은 산소 발생 효율을 평가한 결과 ATO/RO 복합 나노섬유와 달리 반복되는 산소 발생 평가에서 특성이 급격히 감소하는 것을 관찰 할 수 없다. 이와 같은 현상은 비스페놀 A의 분해 성능을 분석에서도 관찰되었으며 3번째 평가에서는 비스페놀 A가 거의 분해되지 않는 것으로 관찰 되었다. 이와 같은 결과는 단순 혼합된 경우 ATO와 RO의 불안정한 접합으로 두 물질의 시너지 효과가 사라져 산소 발생 효율 및 비스페놀 A 분해효율이 급격히 감소되는 것을 알 수 있다.

[0105] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 전기화학적 수처리용 전극소재인 안티몬 도핑 주석산화물(Sb-doped SnO_2)/루테튬산화물(RuO_2) 복합 나노섬유의 염소종 발생 전류 효율을 계산한 결과이다. 그 계산은 아래 [수학식 1]을 이용하였다.

수학식 1

$$CE = \frac{N \times F \times C \times V}{I \times t}$$

[0107]

[0108]

여기서, CE는 염소발생 전류효율 (current efficiency of free chlorine generation), I는 전류 (A), V는 전해질 부피 (L), C는 염소 농도 (M), t는 시간 (sec), N은 염소 발생에 사용된 전자수, F는 Faraday 상수 (96.485 C/mol) 이다.

[0109]

전류 효율은 Sn:Ru=30:1 나노섬유 전극에서 가장 우수한 83%로 가장 높게 계산되었으며 Sn:Ru=10:1 나노섬유는 57%, Sn:Ru=3:1 나노섬유는 58%로 유사한 값을 나타냈다. 이와 같은 경향성은 비스페놀 A 분해효율 경향과 일치한다. 이 결과는 Sn:Ru=30:1 나노섬유 전극이 염소종 발생에서 가장 우수한 전류효율 나타냈으며, 그 결과는 가장 높은 비스페놀 A 분해 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0111]

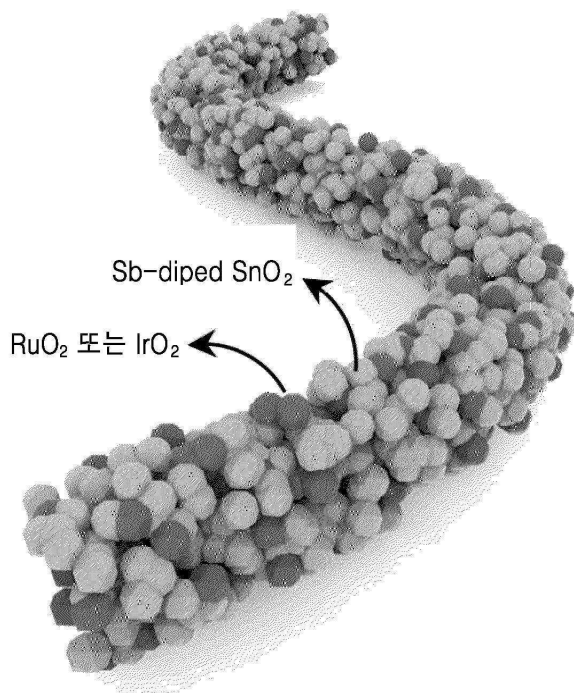
이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

[0112]

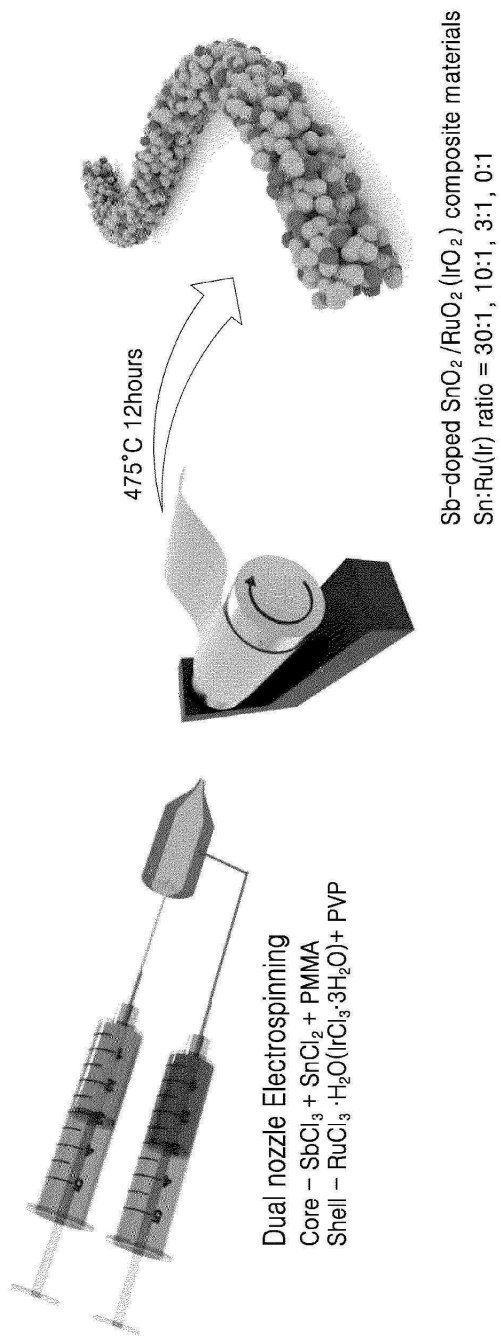
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

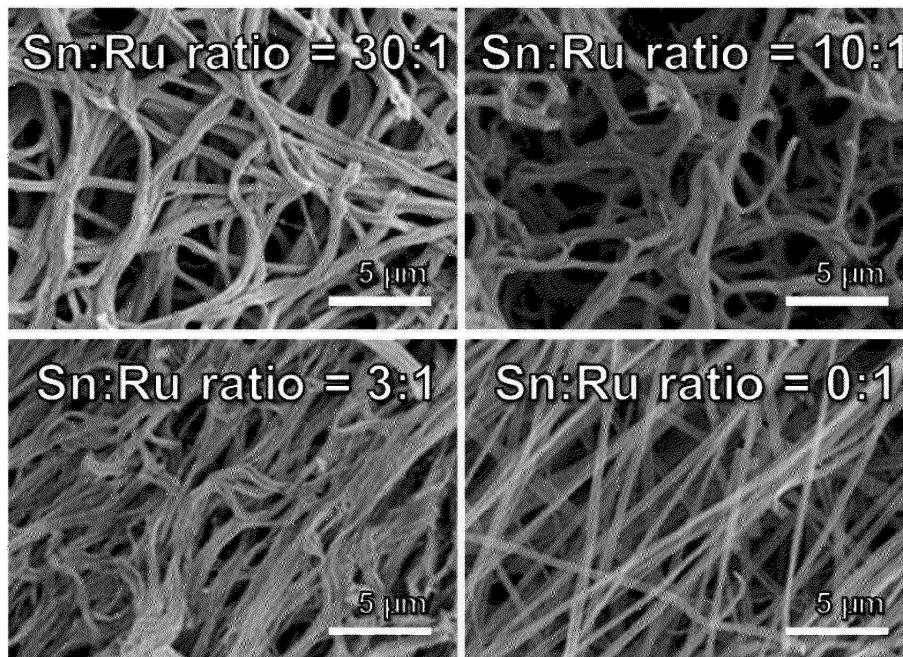
도면1



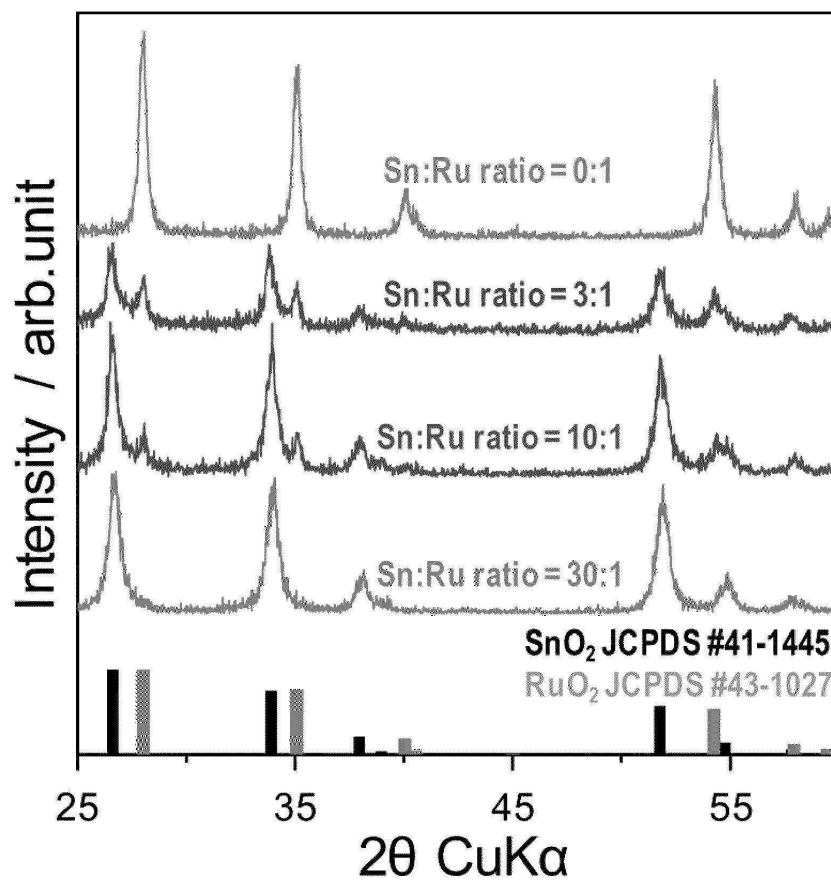
도면2



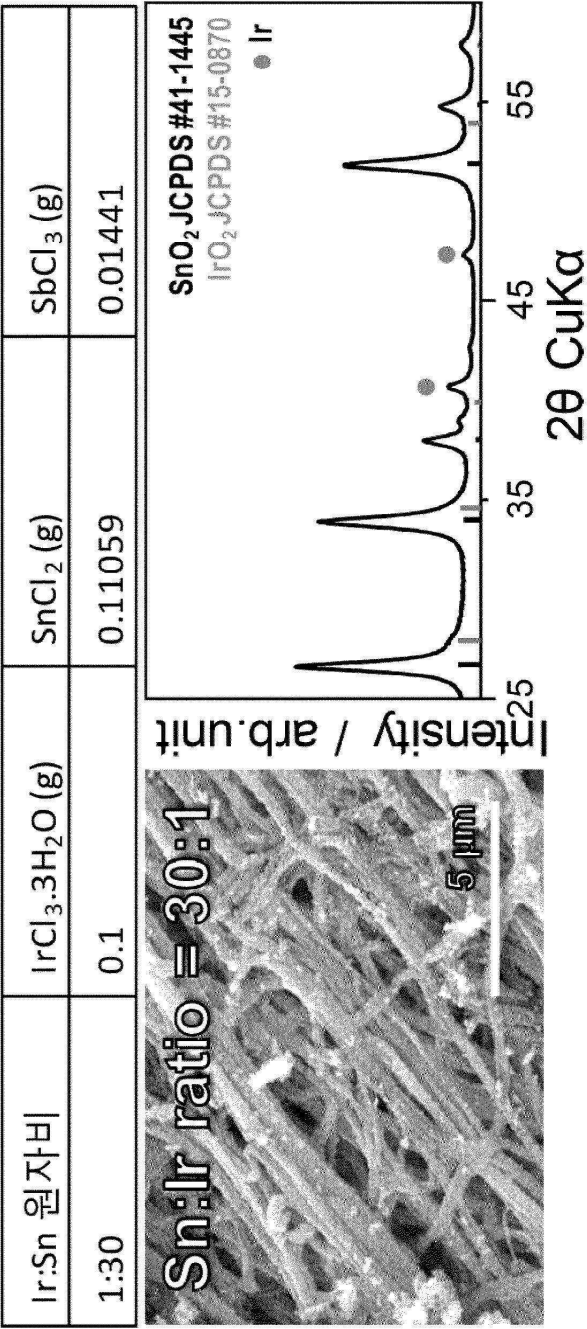
도면3



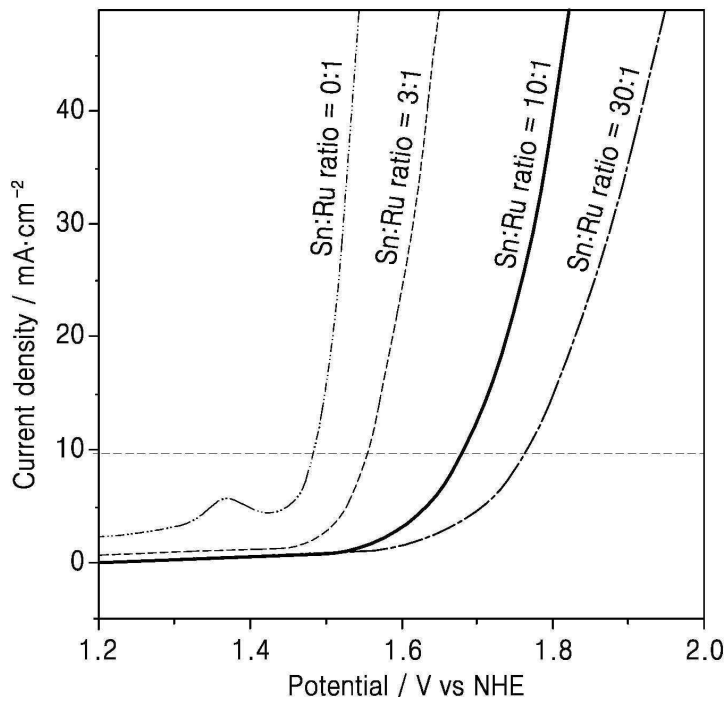
도면4



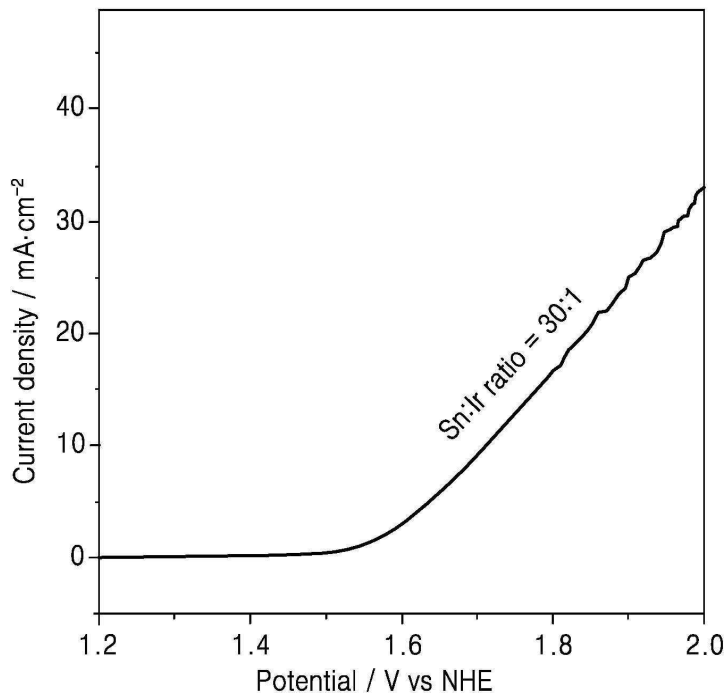
도면5



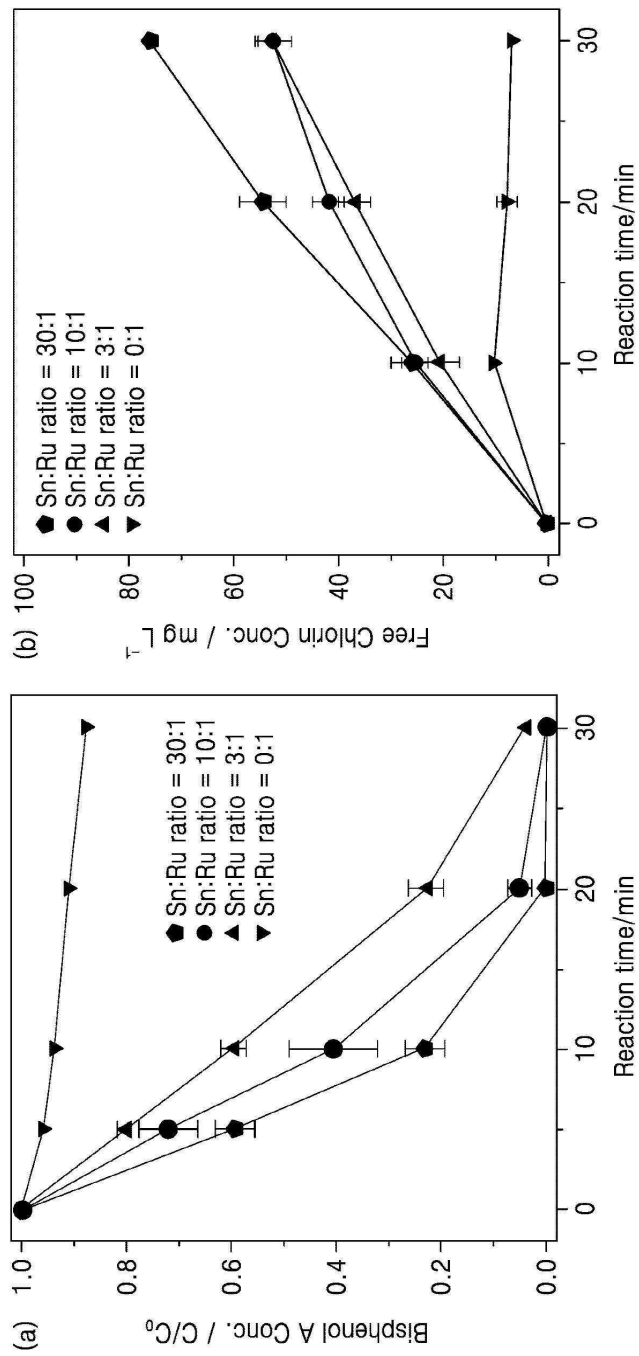
도면6



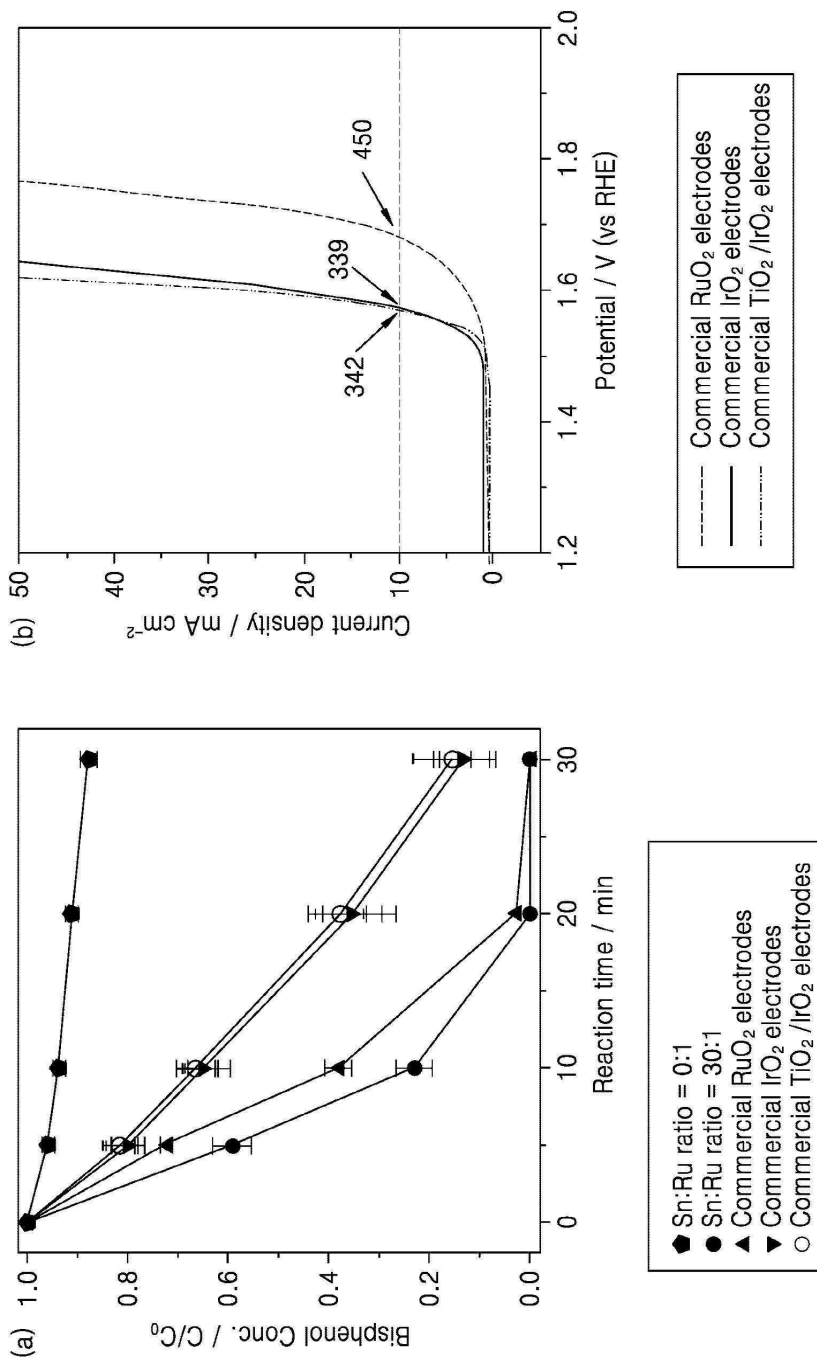
도면7



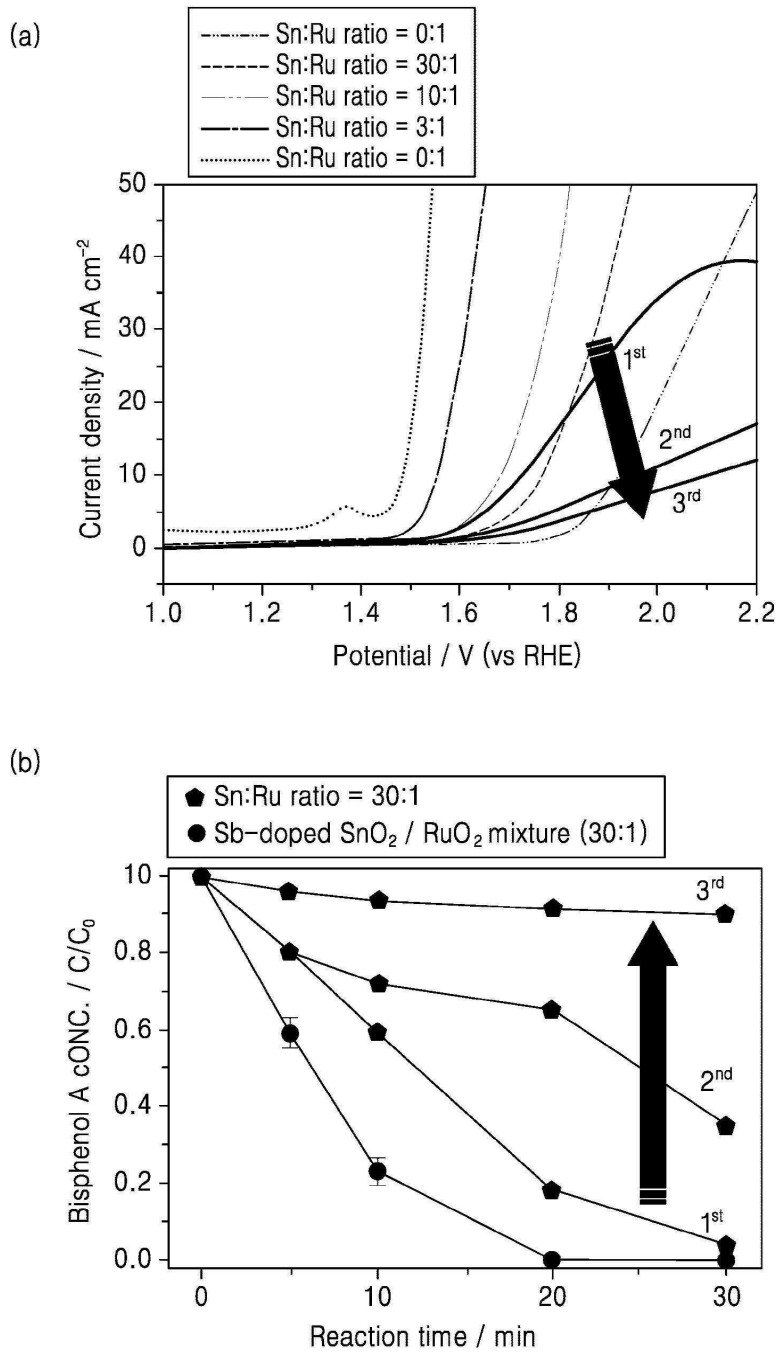
도면8



도면9



도면10



도면11

