

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0094184

(43) 공개일자 2025년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/33 (2024.01) *B01J 21/06* (2006.01)*B01J 23/20* (2006.01) *B01J 35/40* (2024.01)*B01J 37/16* (2006.01) *C02F 1/461* (2006.01)*C02F 1/72* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/33 (2024.01)*B01J 21/063* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0184773

(22) 출원일자 2023년12월18일

심사청구일자 2023년12월18일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

김중식

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

(74) 대리인

특허법인지담

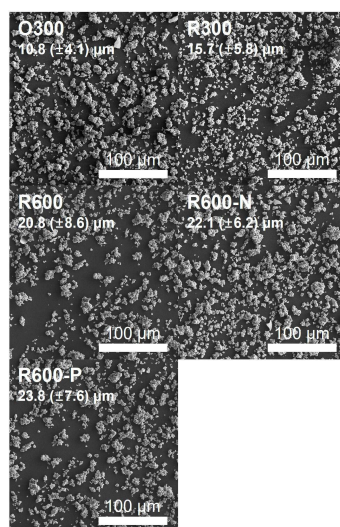
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 난분해성 오염물 분해용 촉매 및 이를 포함하는 난분해성 오염물 분해 시스템

(57) 요약

본 발명은 난분해성 오염물 분해용 촉매 및 이를 포함하는 난분해성 오염물 분해 시스템에 관한 것으로, 상세하게는 난분해성 유기물의 효율적 분해를 위하여, 1) 표면이 환원된 비환원성(non-reducible) 전이 금속 산화물 입자 또는, 2) NO_3^- 또는 $\text{H}_{3-\text{Z}}\text{PO}_4^{Z-}$ ($\text{Z}=1-3$)로 기능화되되, 표면이 환원된 비환원성 전이 금속 산화물 입자를 적어도 한 종 이상 포함하는 전기적/비전기적 펄스 반응 시스템용 촉매, 전기적/비전기적 펄스 반응 시스템용 촉매를 포함하는 전극 및 이러한 전극을 이용하는 전기적/비전기적 펄스 반응 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/066 (2013.01)

B01J 23/20 (2013.01)

B01J 35/40 (2024.01)

B01J 37/16 (2013.01)

C02F 1/461 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711179902
과제번호	2020R1A2C2004395
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-2)중견연구
연구과제명	라디칼활성점 및 라디칼전구체가 일체화된 다공체들을 이용한 난분해성 오염물 산화
분해한계 극복	
기 여 율	0.8/1.0
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345360470
과제번호	5199991614567
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	4단계두뇌한국21사업(R&D)
연구과제명	지능형 다차원 프린팅 소재 및 시스템 융합기술 교육연구단
기 여 율	0.1/1.0
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358501
과제번호	2019R1A6C1010052
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	핵심연구센터조성지원과제
연구과제명	[핵심연구지원센터조성지원과제]광전 소재 소자 분석
기 여 율	0.1/1.0
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

표면이 환원된 촉매입자; 또는

질산기 또는 인산기를 포함하는, 표면이 환원된 촉매입자;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매입자는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매입자는 직경이 0.1 nm 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매입자는, 비환원성 전이금속 산화물로서, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , 또는 Ta_2O_5 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 질산기는 NO_3^- 이고, 상기 인산기는 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.

청구항 6

수소 처리하여 표면이 환원된 촉매입자를 제조하는 단계;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 수소 처리는, H_2 를 포함하는 반응기체에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 환원된 촉매입자 표면에 질산화 또는 인산화 처리하는 단계;를 더 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 질산화 처리는, NO 및 O₂를 포함하는 반응기체에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 인산화 처리는, 인산화 전구체를 포함하는 반응용액에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제1항의 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매;

상기 촉매가 담지되는 담지체;

상기 담지체가 코팅되는 기관; 및

상기 담지체와 기관 사이에 개재되어 코팅 접착력을 증가시키는 바인더;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 촉매 입자는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 촉매 입자는 직경이 0.1 nm 내지 500 μm인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 담지체는, 탄소(C), Al₂O₃, MgO, ZrO₂, CeO₂ 및 SiO₂ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 담지체 100 중량부 대비 상기 촉매 0.01 내지 50 중량부를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 바인더는 불용성 고분자인 것을 특징으로 하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.

청구항 17

제11항의 전극; 및 전해질 수용액; 중 하나 이상을 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전해질 수용액의 pH는 2 내지 10이고,

상기 전극은 2W 이하의 전력이 입력되어 펜톤 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는,
전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템.

청구항 19

제17항에 있어서,
상기 전극에 포함된 촉매는, 파우더 형태인 것을 특징으로 하는,
전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템.

청구항 20

제17항에 있어서,
상기 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응은,

- (1) H_2O_2 의 균일 분해반응에 의해 $\cdot OH$ 종이 형성되는 단계;
- (2) 상기 $\cdot OH$ 종에 의해 기능화된 NO_3^- 표면종 또는 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 표면종이 NO_3^- 표면종으로 전환되거나 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 표면종으로 전환되는 단계; 및
- (3) 상기 NO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 중 하나 이상의 표면종에 의해 난분해성 유기물이 분해되는 단계;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난분해성 오염물 분해용 촉매 및 이를 포함하는 난분해성 오염물 분해 시스템에 관한 것으로, 상세하게는 난분해성 유기물의 효율적 분해를 위하여, 1) 표면이 환원된 비환원성(non-reducible) 전이 금속 산화물 입자 또는, 2) NO_3^- 또는 $H_{3-Z}PO_4^{Z-}$ ($Z=1-3$)로 기능화되되, 표면이 환원된 비환원성 전이 금속 산화물 입자를 적어도 한 종 이상 포함하는 전기적/비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 전기적/비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 포함하는 전극 및 이러한 전극을 이용하는 전기적/비전기적 펜톤 반응 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페놀류, 환경호르몬, 잔류의약품 등의 난분해성 유기물들을 포함하는 폐수들의 무기화(mineralization; $H_2O/CO/CO_2$ 등으로 전환) 기술들 중 하나는 큰 표준 산화 전위(standard oxidation potential)를 가지는 라디칼 산화제(radical, 예를 들어 $\cdot OH$)를 폐수 내에 생성시켜 물에 포함된 난분해성 또는 독성을 가지는 유기 물질들을 산화 분해하는 고급 산화처리 공정(advanced oxidation process, AOP)이다. 대표적인 AOP 중 하나는 라디칼 전구체를 촉매에 가해주어 라디칼로 전환시키고, 라디칼을 이용하여 난분해성 유기물질들을 산화 분해시키는 비전기적 펜톤(Fenton) 반응 공정이다. 또 다른 대표적인 AOP 중 하나는 촉매가 코팅되지 않은 애노드(anode)와 촉매가 코팅된 캐소드(cathode) 사이에 전압을 걸어주어, 난분해성 유기물질들을 산화 분해시키는 전기적 펜톤(electro-Fenton) 반응 공정이다. 전기적 펜톤 반응 공정은 비전기적 펜톤 반응 공정 대비 2가지 주요한 장점들을 제공하는데, 이를테면, 1) 캐소드에서 일어나는 산소 환원에 의하여 풍부한 양의 과산화수소(H_2O_2) 공급($2H^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2$)이 가능한 점, 2) 캐소드에 코팅된 전이금속 산화물 촉매표면에서 불균일 촉매현상(heterogeneous catalysis)에 기반한 과산화수소의 불균일 분해반응(H_2O_2 heterolysis; $H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot OH^-$; e^- : 전자) 또는 균일 분해반응(H_2O_2 homolysis; $H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot OH$)에 의하여 상당한 양의 $\cdot OH$ 공급이 가능한 점들로 요약된다.

[0003] 일반적으로, 전기적 펜톤 반응 공정의 캐소드에 환원성(reducible) 전이금속 산화물(예를 들어, MnO_2 , Fe_2O_3 ,

Co₂O₃, NiO 또는 CuO)을 코팅하고, 이들의 표면에 내재된 Mn⁴⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺들(이상 Mⁿ⁺)을 활성표면종으로 사용시, 과산화수소가 불균일 분해반응(H₂O₂ heterolysis)을 일으켜 ·OH 및 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺를 생성시킨다(H₂O₂+Mⁿ⁺→OH⁻+OH+M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺). 생성된 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺는 반응용액 내부의 풍부한 전자(e⁻)에 의하여 Mⁿ⁺로 환원(e⁻ reduction: M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺+e⁻→Mⁿ⁺)되어 과산화수소 불균일 분해반응에 재활용 가능하다. 반면, 전기적 펄스 반응 공정의 캐소드에 비환원성 전이금속 산화물(예를 들어, ZrO₂, Nb₂O₅ 또는 Ta₂O₅)을 코팅하고, 이들의 표면에 내재된 Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺들(이상 Mⁿ⁺)을 활성표면종으로 사용시, 과산화수소가 균일 분해반응(H₂O₂ homolysis)을 일으켜 ·OH를 생성시키나, Mⁿ⁺의 산화(M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺를 생성)을 수반하지 않는다(H₂O₂+Mⁿ⁺→OH⁻+OH+Mⁿ⁺).

[0004] 비환원성 전이금속 산화물 표면활성종들은 환원성 전이금속 산화물 표면활성종들 대비 과산화수소 분해반응에 하술된 두 가지 장점을 제공할 수 있다. 이를테면, 1)비환원성 전이금속 산화물 표면활성종들은 과산화수소의 균일 분해반응(H₂O₂→2·OH)을 일으켜 불균일 분해반응(H₂O₂→OH⁻+·OH) 대비 ·OH의 생산성/생성량이 두 배로 증가할 수 있다는 점, 2)과산화수소 균일 분해반응 이후에도 Mⁿ⁺들(예를 들어, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺)의 산화상태(oxidation state)가 변하지 않으므로, 과산화수소 분해 반응이 지속적으로 일어나게 하기 위한 전자 환원(e⁻ reduction)이 불필요하다는 점으로 요약된다.

[0005] 비환원성 전이금속 산화물의 과산화수소 균일 분해반응에 기반한 ·OH 생성을 목적으로 구성된 전기적 펄스 반응 공정의 경우, 상술된 장점들에도 불구하고, 하술된 단점들에 기인하여, 전기적 펄스 반응 공정의 폐수처리를 위한 대형화·상용화를 제한한다. 첫 번째, 캐소드에 코팅된 촉매 표면에 존재하는 제한된 양의 전이금속 표면종들(Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺)은 제한된 양의 ·OH를 발생시키고, 이는 ·OH에 의한 난분해성 유기물 분해 속도를 느리게 한다. 두 번째, 비교적 가혹한 조건 하에서 수행되는 전기적 펄스 반응 공정은 캐소드에 코팅된 촉매 표면에 존재하는 금속종들의 지속적이고 심각한 박리(leaching)를 야기하고, 이는 코팅된 촉매의 사용 횟수를 제한하고 유기물 분해성능의 감소를 일으킨다. 세 번째, 전기적 펄스 반응 공정에 적용되는 ·OH의 경우, 비교적 수명이 짧으므로 유기물 분해 효율이 저하되고, ·OH의 효율적인 생산을 위한 제한된 범위의 pH를 요구하는 문제점을 가진다.

[0006] 중요하게도, 비환원성 전이금속 산화물의 범주에 소속되는 TiO₂의 경우, 밴드갭(band gap) 에너지가 수소 환원(H₂ reduction)에 의하여 3.0 eV 미만으로 감소될 수 있으며, 이에 TiO₂가 가시광선/자외선 하에서 valence band에 hole을 생성키시고, conduction band에 전자(e⁻)를 위치시킬 수 있다(TiO₂+hν(가시광선/자외선)→h_{VB}⁺+e_{CB}⁻; VB: valence band; h: hole; CB: conduction band). 즉, 상기 환원된 TiO₂(reduced TiO₂)의 경우, 1)semiconducting mechanism에 의하여, 가시광선/자외선 하에서 H₂O 또는 OH⁻를 ·OH, O₂⁻ 및 ¹O₂로 전환시키거나, 2)과산화수소의 불균일 분해반응(H₂O₂+Mⁿ⁺→OH⁻+·OH+M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺)을 일으키는 물질(Mⁿ⁺ 포함)과 composite을 형성시킨 후, 가시광선/자외선 하에서 heterojunction mechanism에 의하여 conduction band에 위치한 전자(e⁻)가 과산화수소의 불균일 분해반응 이후 형성된 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺를 용이하게 환원시켜, ·OH 생산성을 향상시킬 수 있다. 그럼에도 불구하고, 환원된 TiO₂가 가시광선/자외선의 부재 하에서 과산화수소 균일 분해반응(H₂O₂→2·OH)의 활성용 촉매로 사용된 예는 전무하다.

[0007] 아래 표 1은 라디칼의 표준 산화 전위 및 반감기(half-life)를 나타낸 것이다.

표 1

[0008]

	·OH	NO ₃ ·	H ₂ PO ₄ ·	HPO ₄ ⁻	PO ₄ ²⁻
표준 산화 전위 (V)	2.7	2.3	2.4	2.4	2.4

반감기($\times 10^{-6}$ 초)	10^{-3}	60	100	100	100
--------------------------	-----------	----	-----	-----	-----

[0009] 또한, 표 1에서 제시된 바, $\cdot\text{OH}$ 의 경우, NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , 또는 PO_4^{3-} 대비 높은 표준 산화 전위를 제공함에도 불구하고, 매우 짧은 수명(half-life) 및 $\cdot\text{OH}$ 의 용이한 생성을 위한 좁은 pH 범위 등의 단점들을 지니므로, 난분해성 유기물의 분해 효율이 NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , 또는 PO_4^{3-} 대비 현저하지 않을 수 있다. 또한, NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 의 경우, $\cdot\text{OH}$ 대비 약간 낮은 표준 산화 전위값 및 현저하게 긴 수명에도 불구하고, 매우 가혹한 조건에서 제한적으로 생성(예를 들어, 매우 낮은 pH 또는 방사선 원소 존재 하에 생성)되므로, 난분해성 유기물의 분해에 용이하게 사용되지 못할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 문제를 해결하고자 안출된 것으로서, 브뤼스테드산 활성점($-\text{OH}$) 및 루이스산 활성점인 Ti^{4+} 가 분산된 비환원성 TiO_2 (oxidized TiO_2)의 표면을 수소로 환원시켜 $-\text{OH}$ 및 루이스산 활성점인 Ti^{4+} 가 분산된 reduced TiO_2 을 합성하고, 불균일 촉매 현상에 기반한 과산화수소 균일 분해반응($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$)의 $\cdot\text{OH}$ 생산성을 향상시키고, 난분해성 유기물을 분해 효율을 개선하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 표면종들을 reduced TiO_2 표면에 분산시켜, 불균일 촉매현상에 기반하여 난분해성 유기물을 분해 효율을 추가적으로 개선하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은, 지속적인 $\cdot\text{OH}$ 생성을 유도하되, 기존 전기적 펄스 공정의 단점들로 제시된 느린 난분해성 유기물 분해반응 속도 및 심각한 반응 활성점 박리(leaching) 등의 문제를 해결할 수 있는 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매, 이를 포함하는 전극 및 이를 이용한 전기적 펄스 반응 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 기존 비전기적 펄스 공정의 단점들로 제시된 낮은 난분해성 유기물 분해반응 속도·효율 및 심각한 반응 활성점 박리(leaching) 등의 문제를 해결할 수 있는 비전기적 펄스 반응 시스템용 촉매 및 이를 이용한 난분해성 유기물 분해 반응 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면은, 표면이 환원된 촉매입자; 또는 질산기 또는 인산기를 포함하는, 표면이 환원된 촉매입자;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펄스 반응 시스템용 촉매를 제공한다.

[0015] 상기 촉매입자는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 촉매입자는 직경이 0.1 nm 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 촉매입자는, 비환원성 전이금속 산화물로서, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , 또는 Ta_2O_5 를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 질산기는 NO_3^- 이고, 상기 인산기는 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 측면은, 수소 처리하여 표면이 환원된 촉매입자를 제조하는 단계;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펄스 반응 시스템용 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0020] 상기 수소 처리는, H_2 를 포함하는 반응기체에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 환원된 촉매입자 표면에 질산화 또는 인산화 처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 질산화 처리는, NO 및 O_2 를 포함하는 반응기체에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 인산화 처리는, 인산화 전구체를 포함하는 반응용액에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매; 상기 촉매가 담지되는 담지체; 상기 담지체가 코팅되는 기판; 및 상기 담지체와 기판 사이에 개재되어 코팅 접착력을 증가시키는 바인더;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극을 제공한다.
- [0025] 상기 촉매 입자는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 촉매 입자는 직경이 0.1 nm 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 담지체는, 탄소(C), Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 , CeO_2 및 SiO_2 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 담지체 100 중량부 대비 상기 촉매 0.01 내지 50 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 바인더는 불용성 고분자인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극; 및 전해질 수용액;을 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템을 제공한다.
- [0031] 상기 전해질 수용액의 pH는 2 내지 10이고, 2W 이하의 전력이 입력되어 펜톤 반응이 일어나는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응은, (1) H_2O_2 의 균일 분해반응에 의해 $\cdot OH$ 종이 형성되는 단계; (2) 상기 $\cdot OH$ 종에 의해 기능화된 NO_3^- 표면종 또는 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 표면종이 NO_3^- 표면종으로 전환되거나 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 표면종으로 전환되는 단계; 및 (3) 상기 NO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 중 하나 이상의 표면종에 의해 난분해성 유기물이 분해되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 실시예에 따르면, 제안된 촉매들은 하폐수, 잔류 수용성 의약품, 수용성 환경 호르몬 및 chemical warfare agent의 산화분해에 적용될 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, oxidized TiO_2 대비 reduced TiO_2 가 과산화수소 균일 분해반응에서 향상된 $\cdot OH$ 생산성을 제공하며, 이에 reduced TiO_2 가 oxidized TiO_2 대비 난분해성 유기물 분해의 반응 속도를 획기적으로 향상시킬 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, reduced TiO_2 촉매표면의 NO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , 또는 PO_4^{3-} 기능기가 $\cdot OH$ 와 반응하여 1) $\cdot OH$ 대비 보다 긴 수명과 유사한 산화력을 가지되, 2) 보다 넓은 pH 조건에서 구동되는 NO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 표면종으로 변환되어 난분해성 유기물 분해의 반응 속도를 획기적으로 향상시킬 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 난분해성 유기물질 분해 도중 일어나는 촉매입자의 박리현상을 거의 완벽하게 회피할 수 있고, 이에 여러 번의 촉매사용에도 난분해성 유기물 분해 성능이 유지되고 촉매 수명을 향상시키는 효과가 있다.
- [0037] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 XRD pattern 결과들을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 N 1s 및 P 2p 영역에서의 XPS 결과들을 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 전기적 펜톤 조건 하에서 시간에 따라 분해되는 아세트아미노펜의 전환율 및 전환농도를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 전기적 펜톤 조건 하에서 시간에 따라 분해되는 아세트아미노펜의 전환율 및 전환농도를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 전기적 펜톤 조건 하에서 아세트아미노펜, 아닐린, 설파닐아마이드 및 설파메톡사졸(SMX)의 분해속도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 전기적 펜톤 조건 하에서 아세트아미노펜, 아닐린, 설파닐아마이드 및 설파메톡사졸(SMX)의 분해속도를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 촉매들의 비전기적 펜톤 조건 하에서 아세트아미노펜 분해속도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 의해 정의될 뿐이다.

[0040] 덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0041] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0042] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0044] 본원의 제1 측면은,

[0045] 표면이 환원된 촉매입자; 또는 질산기 또는 인산기를 포함하는, 표면이 환원된 촉매입자;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 제공한다.

[0047] 이하, 본원의 제1 측면에 따른 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매에 대하여 상세히 설명한다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매입자는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매입자는 직경이 0.1 nm 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 촉매입자의 직경이 상기의 범위를 벗어나는 경우, 난분해성 유기물 분해 속도가 저하되어 분해 성능이 유지되기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매입자는, 비환원성 전이금속 산화물로서, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , 또는 Ta_2O_5 를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있고, 바람직하게, TiO_2 (이산화티탄)을 사용하는 것일 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산기는 NO_3^- 이고, 상기 인산기는 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 중 어느 하나인 것을

특징으로 하는 것일 수 있다.

- [0054] 본원의 제2 측면은,
- [0055] 수소 처리하여 표면이 환원된 촉매입자를 제조하는 단계;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 본원의 제1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제1 측면에 대해 설명한 내용은 제2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0059] 이하, 본원의 제2 측면에 따른 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 처리는, H_2 를 포함하는 반응기체에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원된 촉매입자 표면에 질산화 또는 인산화 처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산화 처리는, NO 및 O_2 를 포함하는 반응기체에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 인산화 처리는, 인산화 전구체를 포함하는 반응용액에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0066] 본원의 제3 측면은,
- [0067] 상기 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매; 상기 촉매가 담지되는 담지체; 상기 담지체가 코팅되는 기판; 및 상기 담지체와 기판 사이에 개재되어 코팅 접착력을 증가시키는 바인더;를 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극을 제공한다.
- [0069] 본원의 제1 측면 및 제2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제2 측면에 대해 설명한 내용은 제3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0071] 이하, 본원의 제3 측면에 따른 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극에 대하여 상세히 설명한다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매입자는 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매입자는 직경이 0.1 nm 내지 $500\text{ }\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 촉매입자의 직경이 상기의 범위를 벗어나는 경우, 난분해성 유기물 분해 속도가 저하되어 분해 성능이 유지되기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 담지체는, 탄소(C), Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CeO_2 및 SiO_2 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 담지체 100 중량부 대비 상기 촉매 0.01 내지 50 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

- [0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바인더는 불용성 고분자인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0079] 본원의 제4 측면은,
- [0080] 상기 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템용 전극; 및 전해질 수용액;을 포함하는, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템을 제공한다.
- [0082] 본원의 제1 측면 내지 제3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 내지 제3 측면에 대해 설명한 내용은 제4 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0084] 이하, 본원의 제4 측면에 따른 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응 시스템에 대하여 상세히 설명한다.
- [0086] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질 수용액의 pH는 2 내지 10이고, 2W 이하의 전력이 입력되어 펜톤 반응이 일어나는 것일 수 있다.
- [0087] 본원의 일 구현예에 있어서, 전기적 또는 비전기적 펜톤 반응은, (1) H_2O_2 의 균일 분해반응에 의해 $\cdot OH$ 종이 형성되는 단계; (2) 상기 $\cdot OH$ 종에 의해 기능화된 NO_3^- 표면종 또는 $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ 표면종이 $NO_3^\cdot$ 표면종으로 전환되거나 $H_2PO_4^\cdot/HPO_4^{\cdot-}/PO_4^{\cdot 2-}$ 표면종으로 전환되는 단계; 및 (3) 상기 $NO_3^\cdot$, $H_2PO_4^\cdot$, $HPO_4^{\cdot-}$ 및 $PO_4^{\cdot 2-}$ 중 하나 이상의 표면종에 의해 난분해성 유기물이 분해되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0089] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0091] **비교예 1: O300 촉매 제조**
- [0092] 6.9g의 H_2SO_4 와 11.25g의 $TiOSO_4$ 를 37.5mL의 증류수에 용해시키고, 50℃에서 3시간 교반시킨 후, 500 mL의 증류수에 용해된 75g의 urea와 섞고, 110℃에서 18시간 동안 reflux 교반을 진행한다. 중간 생성물을 25℃로 냉각시키고, 필터 후 2L의 증류수로 rinse한 뒤 3시간 동안 상온에서 건조시켜 $TiO(OH)_2$ 를 수득하고, 이를 400℃에서 3시간 동안 하소처리(calcination)하여 O300을 합성하고 이를 비교예 1로 명명한다.
- [0094] **실시예 1-2: R300 및 R600 촉매 제조**
- [0095] $TiO(OH)_2$ 를 300℃에서 4시간 동안 10vol. % H_2/He 으로 환원처리(reduction)하여 R300을 합성하고 이를 실시예 1로 명명한다. 또한, $TiO(OH)_2$ 를 600℃에서 4시간 동안 10vol. % H_2/He 으로 환원처리(reduction)하여 R600을 합성하고 이를 실시예 2로 명명한다.
- [0097] **실시예 3-4: R600-N 및 R600-P 촉매 제조**
- [0098] 상기 실시예 2의 R600 촉매를 반응기 내에 장착하고 N_2 으로 희석(dilution)된 일산화질소(NO)와 산소(O_2)를 $500mL\ min^{-1}$ 의 유속으로 동시에 투입하여 상압 하 100℃에서 120분간 노출시킨 후 N_2 분위기 하에서 상온으로 냉각시켰다. 노출 단계에서의 일산화질소의 함량은 5,000ppm이었고, 산소는 3vol.%였다. 상기의 조건에 따라 NO_3^-

기능화가 이루어진 실시예 3에 해당되는 R600-N 촉매를 제조하였다. 상기 실시예 3의 R600 촉매 2g을 4mmol의 인산화기 전구체((NH₄)₂HPO₄)가 용해된 200mL 수용액에 넣고, 25℃에서 24시간 동안 교반/건조시킨 후, 250℃에서 3시간 동안 하소(calcination)처리하였다. 상기의 조건에 따라 H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻ 기능화가 이루어진 실시예 4에 해당되는 R600-P 촉매를 제조하였다.

[0100] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 oxidized TiO₂(O300), reduced TiO₂들(R300 및 R600), NO₃⁻로 기능화된 reduced TiO₂(R600-N) 및 H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻로 기능화된 reduced TiO₂(R600-P) 촉매입자들의 모폴러지를 나타낸다. 도 1에 제시된 바, 촉매입자들의 크기(10-30 μm)가 작거나, 돌기를 포함한 거친 표면을 가지는 경우, 표면적이 증가하여 과산화수소 균일분해 반응(H₂O₂→2·OH)이 빨라지기 때문에, ·OH들의 형성속도 및 ·OH종들에 의한 촉매 표면 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻ 기능기들의 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻ 표면종들로의 전환 속도(NO₃⁻+·OH→NO₃⁻+OH⁻; H₂PO₄⁻+·OH→H₂PO₄⁻+OH⁻; HPO₄²⁻+·OH→HPO₄²⁻+OH⁻; PO₄³⁻+·OH→PO₄³⁻+OH⁻)가 빨라질 수 있다.

[0102] 상기 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4를 통하여 제조된 촉매들을 X-선 회절기(X-ray diffractometer(XRD))를 사용하여 분석하였고, 그 결과 도출된 X-선 회절패턴(XRD pattern)을 도 2에 나타내었다. 도 2를 참조하면, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매는 정방정(tetragonal) TiO₂의 결정상을 가짐을 알 수 있다. 이는 300-600℃에서 수소에 의한 환원 또는 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻에 의한 기능화가 TiO₂의 bulk 상(bulk phase)에 영향을 주지 않고, 오로지 TiO₂ 표면에 존재하는 브룬스테드산(-OH)/루이스산(Ti⁴⁺)의 물성에 영향을 주거나, TiO₂ 표면만이 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻에 의하여 변형되었음을 의미한다.

[0104] 아래 표 2는 실시예들의 물성을 나타낸 것이다.

표 2

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
촉매	O300	R300	R600	R600-N	R600-P
S _{BET} ^a (m ² g _{CAT} ⁻¹)	245.6	229.5	79.1	70.2	35.4
V _{BJH} ^b (cm ³ g _{CAT} ⁻¹)	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
N/Ti (bulk) ^{c, d}	-	-	-	0.011 (±0.005)	-
N/Ti (surface) ^e	-	-	-	0.11 (±0.01)	-
P/Ti (bulk) ^c	-	-	-	-	0.136 (±0.003)
P/Ti (surface) ^e	-	-	-	-	0.31 (±0.04)
N _{CO} ^f (μmol _{CO} g _{CAT} ⁻¹)	1.55 (±0.16)	1.60 (±0.07)	1.49 (±0.12)	-	-
N _{CO2} ^g (μmol _{CO2} g _{CAT} ⁻¹)	566.9 (±8.9)	569.9 (±1.0)	147.7 (±33.3)	82.3 (±15.0)	20.6 (±0.7)
band gap ^h (eV)	3.3	3.3	3.3	3.2	3.1

[0105]

[0106] ^a via BET. ^b via BJH. ^c via ICP. ^d via EA. ^e via XPS. ^f via CO-pulsed chemisorption at 40°C. ^g via CO₂ isotherm at 20°C. ^h via Tauc plot.

[0108] 표 2는 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매들의 물성 분석 결과들을 나타낸 표이다. 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 촉매들은 다공성의 모폴로지(morphology)를 보이는데, 이는 촉매들의 BET 표면적 값들(S_{BET}) 및 BJH 기공부피 값들(V_{BJH})에 의하여 증명된다. 또한, 실시예 3 내지 실시예 4의 촉매들은 ICP/EA 및 XPS를 이용한 정량 분석 결과, N 및 P를 벌크(bulk) 및 표면(surface)에 함유(N/Ti 및 P/Ti 몰비)하는데, 이는 R600(reduced TiO₂) 표면이 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻에 의하여 기능화되었음을 의미한다.

[0109] 도 3은 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻로 기능화된 실시예 3 내지 실시예 4의 촉매들의 XPS 결과들을 나타내는 그래프이다(실시예 3의 경우, N 1s; 실시예 4 경우, P 2p). XPS 결과에서 증명된 바, 실시예 3 내지 실시예 4의 경우, NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻ 기능기를 표면에 함유하고 있음을 알 수 있었다. 구체적으로, 이는 실시예 3 내지 실시예 4 촉매들이 N/P를 벌크(bulk) 및 표면(surface)에서 함유(표 2)하고, NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻ 기능기를 표면에 함유하므로, 난분해성 유기물 분해를 위하여 라디칼 전이반응을 바탕으로 NO₃⁻/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻를 생성할 수 있음을 의미한다.

[0110] 반면, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 촉매들의 단위 gram당 루이스산 개수(N_{CO})를 정량하기 위하여, 40°C에서 CO-pulsed chemisorption 분석을 실시하였다. 그 결과 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 촉매들의 N_{CO} 개수는 유사하였는데, 이는 실시예의 모든 촉매들의 루이스 산 개수가 비슷함을 의미한다. 또한, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 촉매들의 단위 gram당 총 산점(브뢴스테드산 및 루이스산)의 개수(N_{CO2})를 정량하기 위하여, 20°C에서 CO₂ isotherm 분석을 실시하였다. 그 결과 비교예 1/실시예 1에서 실시예 4로 갈수록 N_{CO2} 값이 감소하였는데, 이는 비교예 1/실시예 1에서 실시예 4로 갈수록 총 산점의 개수가 감소됨을 의미한다. 즉, CO-pulsed chemisorption 및 CO₂ isotherm 분석 결과는 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 촉매들에서 과산화수소의 균일 분해반응효율을 좌우하는 주요한 산점이 루이스 산점이 아닌 브뢴스테드 산점임을 증명한다. 보다 구체적으로, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 2의 촉매들에서 일어나는 과산화수소의 균일 분해반응(H₂O₂→2·OH)의 속도결정단계(·OH 탈착)는 이들의 브뢴스테드 산점에 의하여 좌우되고, 실시예 3 내지 실시예 4의 촉매들에서 일어나는 라디칼 전이반응(NO₃⁻+·OH→NO₃⁻+OH·; H₂PO₄⁻+·OH→H₂PO₄⁻+OH·; HPO₄²⁻+·OH→HPO₄²⁻+OH·; PO₄³⁻+·OH→PO₄³⁻+OH·)의 속도결정단계(·OH 탈착)는 이들의 브뢴스테드 산점에 의하여 좌우됨을 의미한다.

[0111] 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 촉매들의 band gap을 tauc plot을 이용하여 정량화하였고, 이를 표 2에 나타내었다. 그 결과, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매들의 band gap은 3.1~3.3eV로 관찰되었는데, 이는 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매들이 상술한 semiconduction mechanism 또는 heterojunction mechanism에 의하여 라디칼을 생성하는 반응들을 활성화시킬 수 없음을 의미한다. 또한, 이는 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 2의 촉매들이 과산화수소의 균일 분해반응을 바탕으로 ·OH를 생성하여 난분해성 유기물을 분해하고, 실시예 3 내지 실시예 4의 촉매들이 라디칼 전이반응을 바탕으로 NO₃⁻ 표면종 내지 H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻ 표면종을 생성하여 난분해성 유기물을 분해함을 의미한다.

[0112] 이하에서는 도 4 내지 도 7을 참조하여 상기 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매들을 이용한 전기 또는 비전기 펄스 시스템의 성능에 대하여 설명한다.

[0114] **실험예 1: 불균일 촉매반응(heterogeneous catalysis) 기반 아세트아미노펜 분해**

[0115] 아세트아미노펜의 분해가 촉매표면에서 일어나는 H_2O_2 균일 분해반응 결과 생성되는 $\cdot OH$ 에 의하여 진행됨을 검증하기 위하여, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 2를 촉매로, 실험예 1을 수행하였다. 또한, 아세트아미노펜의 분해가 촉매 표면의 $NO_3^-/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{2-}$ 에 의하여 진행됨을 검증하기 위하여, 실시예 3 내지 실시예 4를 촉매로, 실험예 1을 수행하였다. 구체적으로, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4를 촉매로, 전극은 그래파이트(graphite) 전극, 유기 물질은 아세트아미노펜(acetaminophen), 그리고 Na_2SO_4 전해질 수용액을 사용하여 전기적 펜톤 반응 실험을 수행한다. 촉매를 전극에 코팅시킬 때, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF)를 사용한다. 촉매는 0.2g을, 아세트아미노펜 $0.1mmol(N_{ACETAMINOPHEN, 0})$ 및 Na_2SO_4 $0.14mmol$ 이 용해된 100mL 수용액을 반응용액으로 사용한다. 전기적 펜톤 반응 실험은 $25^\circ C$ 및 pH 7에서 0.04W 전력으로 수행한다. 이때, 1시간 동안 아세트아미노펜 분해실험을 수행한 후, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 캐소드를 촉매가 없는 캐소드로 교체하고 반응 수용액을 필터링하고 다시 실험을 수행한다. 또한, 본 실험 결과 시 얻어지는 아세트아미노펜 전환율($X_{ACETAMINOPHEN}$) versus time(반응시간) 또는 1-6 시간 동안 분해되는 아세트아미노펜 농도값($C_{ACETAMINOPHEN}$)들을 동일한 조건 하에서 촉매가 없는 캐소드로 진행한 실험(blank)의 그것들($X_{ACETAMINOPHEN}$ versus time 및 $C_{ACETAMINOPHEN}$)과 비교하였다. 중요하게도, 1시간 이후에 관찰되는 아세트아미노펜의 소모는 촉매의 부재 하에서도 애노드에서 일어나는 산화(애노드 산화: anodic oxidation) 때문이거나 촉매에서 박리된 활성종에 의한 H_2O_2 균일분해 반응($\cdot OH$ 발생; 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2) 또는 촉매에서 박리된 $NO_3^-/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{2-}$ 활성종(실시예 3 및 실시예 4) 때문이다. 본 방법으로 $X_{ACETAMINOPHEN}$ versus time 및 1-6 시간 동안 분해되는 $C_{ACETAMINOPHEN}$ 을 모니터링하여 도 4 및 도 5에 도시하였다.

[0116] 도 4 및 도 5를 참조하면, 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 캐소드들의 1시간 경과 이후 아세트아미노펜의 전환량($\Delta C_{ACETAMINOPHEN}$)들은 $38.9(\pm 2.7) \mu M$, $37.5(\pm 5.3) \mu M$, $42.0(\pm 1.6) \mu M$, $43.3(\pm 1.2) \mu M$ 및 $44.2(\pm 3.3) \mu M$ 으로 관찰된다. 이 값들은 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4의 촉매를 cathode에 코팅하지 않고 진행한 반응에서 관찰되는, 애노드 산화에 기인하는 $\Delta C_{ACETAMINOPHEN}$ 인 $40.7(\pm 2.6) \mu M$ 과 비슷하다. 이는 아세트아미노펜 분해 반응이 전극에 굳게 코팅되어 박리되지 않은 H_2O_2 분해활성종에 의하여 생성된 $\cdot OH$ (비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2) 또는 $NO_3^-/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{2-}$ 활성종(실시예 3 및 실시예 4)에 의한 불균일 촉매현상(heterogeneous catalysis)을 바탕으로 일어남을 의미한다.

[0118] **실험예 2: 아세트아미노펜, 아닐린, 설파닐아마이드 및 설파메톡사졸 분해(전기적 펜톤 반응)**

[0119] 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4를 촉매로, 전극은 그래파이트(graphite) 전극, 유기 물질은 아세트아미노펜, 아닐린, 설파닐아마이드 및 설파메톡사졸(SMX), 그리고 Na_2SO_4 전해질 수용액을 사용하여 전기적 펜톤 반응 실험을 수행한다. 촉매를 전극에 코팅시킬 때, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF)를 사용한다. 촉매는 0.2g을, 유기 물질 $0.1mmol(N_{ORGANICS, 0})$ 및 Na_2SO_4 $0.14mmol$ 이 용해된 100mL 수용액을 반응용액으로 사용한다. 전기적 펜톤 반응 실험은 $25^\circ C$ 및 pH 7에서 0.04W 전력으로 수행한다. 상기 실험시 얻어지는 유기 물질의 전환율을 통하여 얻어진 유사 1차반응 피팅 그래프(pseudo-1st-order kinetic fitting, $-\ln(C_{ORGANIC}/C_{ORGANIC, 0})$ VS. time)의 기울기는 유기 물질이 분해되는 반응의 속도상수($k_{APP, min^{-1}}$)와 같다. 각 촉매의 k_{APP} 에 $N_{ORGANICS, 0}(0.1mmol)$ 을 곱하고, 이를 사용되는 촉매의 양(0.2g)에 포함된 N_{CO_2} 값(상술된 CO_2 에 접근가능한 촉매 gram 당 총산점의 몰수; 표 2에 제시)으로 나누어 초기 유기물질 분해반응 속도($-r_{ORGANICS, 0, min^{-1}}$)를 계산하였고, 이를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0120] 유기 물질로부터 전자(e^-)를 떼어내는데 요구되는 에너지인 이온화 에너지(ionization energy)는 아세트아미노

펜의 경우 $715.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, 아닐린의 경우 $744.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, 설페닐아마이드의 경우 $789.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, 설페메톡사졸(SMX)의 경우 $819.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다. 만약 라디칼이 유기 물질로부터 전자(e^-)를 떼어내어 분해를 initiation하는 e^- transfer mechanism을 따르는 경우, $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ 는 유기 물질들의 ionization energy이 커질수록 작아진다.

[0121] 실시예 3의 R600-N 및 실시예 4의 R600-P의 $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ 값들은 유기 물질들의 ionization energy이 커질수록 작아지는데, 이는 R600-N 및 R600-P의 $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ versus ionization energy들의 높은 상관계수값들($R^2 0.77$; 도 6)에 의하여 증명되고, $\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{2-}$ 이 e^- transfer mechanism에 의하여 유기물 분해를 initiation한다는 기존의 보고예와 일치한다. 반면, 비교예 1의 O300, 실시예 1의 R300 및 실시예 2의 R600의 $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ versus ionization energy들의 상관계수값들(R^2 ; 도 6)은 0.57 이하로 낮은데, 이는 $\cdot\text{OH}$ 가 addition 또는 H abstraction에 의하여 유기물 분해를 initiation한다는 기존의 보고예와 일치한다. $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ 값들의 경우, 비교예 1의 O300<실시예 1의 R300<실시예 2의 R600 순으로 커지는데, 이는 과산화수소의 균일 분해반응($\cdot\text{OH}$ 생성)을 좌우하는 주요한 산점인 브윈스테드산($-\text{OH}$)의 바람직한 물성들이 reduced TiO_2 (R300 및 R600)에 내재됨을 의미한다. 또한, 실시예 3의 R600-N이 실시예 2의 R600 대비 유사하거나 높은 $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ 값들을 보이는데, 이는 전기 펜톤 조건 하에서 NO_3^- 표면종이 전통적인 $\cdot\text{OH}$ 대비 유기 물질들의 분해효율 증진에 보다 바람직함을 의미한다. 또한, 실시예 4의 R600-P의 경우, 본 발명에서 제조된 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4 중 가장 높은 $-r_{\text{ORGANICS}, 0}$ 값들을 보이는데, 이는 전기 펜톤 조건 하에서 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{2-}$ 표면종이 전통적인 $\cdot\text{OH}$ 대비 우월한 유기 물질들의 분해효율을 구현함을 의미한다.

[0123] 실험예 3: 아세트아미노펜 분해(비전기적 펜톤 반응)

[0124] 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 4를 축매로, 유기 물질은 수용액에 용해된 과산화수소(hydrogen peroxide, H_2O_2) 및 난분해성 유기물인 아세트아미노펜을 사용하여 반응 실험을 수행한다. 축매는 0.2g을, 100mL 수용액을 반응용액으로 사용하고, 반응 실험은 25°C 및 pH 7에서 수행하며 반응 시에 사용되는 H_2O_2 의 양은 30mmol이고 아세트아미노펜의 양($\text{N}_{\text{ACETAMINOPHEN}, 0}$)은 0.1mmol이다. 상기의 실험시 얻어지는 아세트아미노펜의 전환율을 통하여 얻어진 유사1차반응 피팅 그래프(pseudo-1st-order kinetic fitting, $-\ln(\text{C}_{\text{ACETAMINOPHEN}}/\text{C}_{\text{ACETAMINOPHEN}, 0})$ VS. time)의 기울기는 아세트아미노펜이 분해되는 반응의 속도상수($k_{\text{APP}}, \text{min}^{-1}$)와 같다. 각 축매의 k_{APP} 에 $\text{N}_{\text{ACETAMINOPHEN}, 0}$ (0.1mmol)을 곱하고, 이를 사용되는 축매의 양(0.2g)에 포함된 N_{CO_2} 값(상술된 CO_2 에 접근가능한 축매 gram 당 총산점의 몰수; 표 2에 제시)으로 나누어 초기 아세트아미노펜 분해반응 속도($-r_{\text{ACETAMINOPHEN}, 0}, \text{min}^{-1}$)를 계산하였고, 이를 도 8에 나타내었다.

[0125] $-r_{\text{ACETAMINOPHEN}, 0}$ 값들의 경우, 비교예 1의 O300<실시예 1의 R300<실시예 2의 R600<실시예 3의 R600-N<실시예 4의 R600-P 순으로 커지는데, 이는 과산화수소의 균일 분해반응($\cdot\text{OH}$ 생성)을 좌우하는 주요한 산점인 브윈스테드산($-\text{OH}$)의 바람직한 물성들이 reduced TiO_2 (R300 및 R600)에 내재됨을 의미한다. 또한, 이는 비전기 펜톤 조건 하에서 $\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{2-}$ 표면종이 전통적인 $\cdot\text{OH}$ 대비 유기 물질들의 분해효율 증진에 보다 바람직함을 의미한다.

[0127] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로

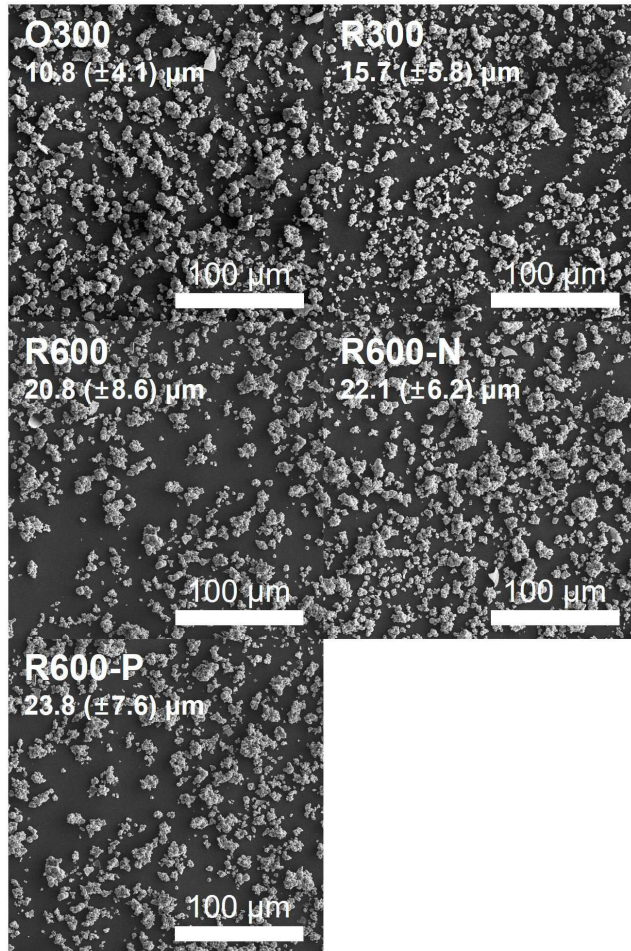
지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0128]

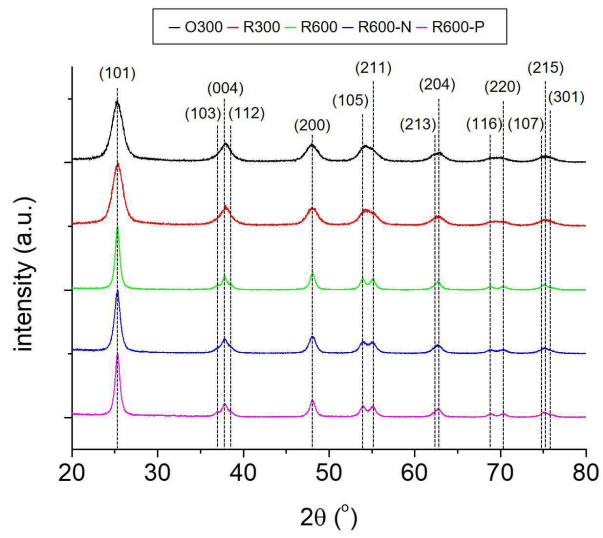
본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

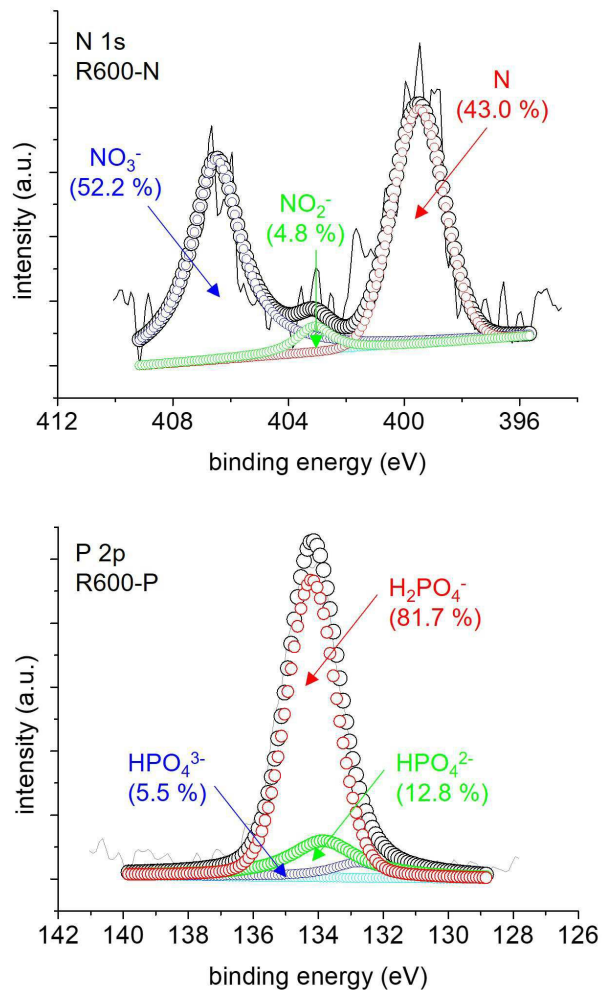
도면1



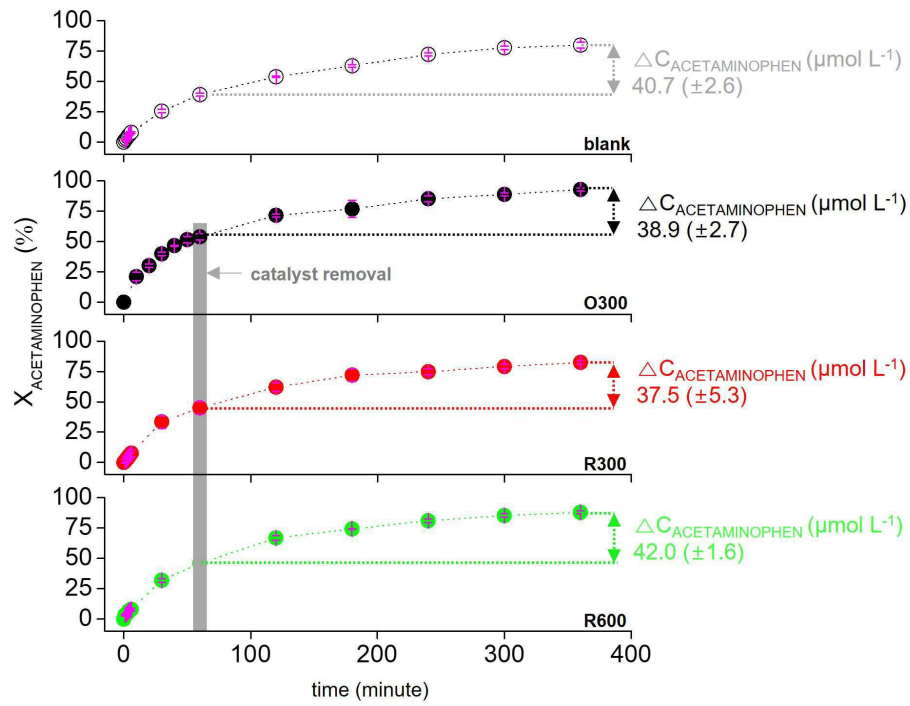
도면2



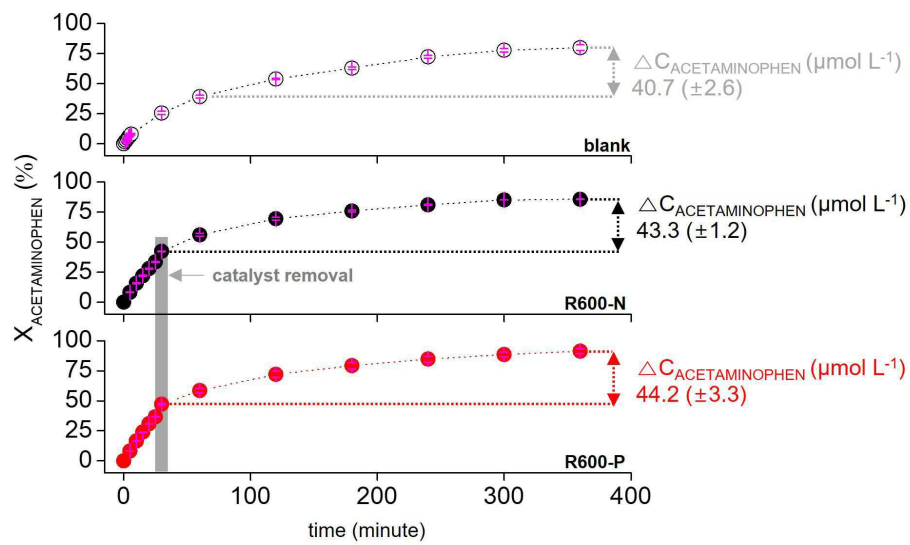
도면3



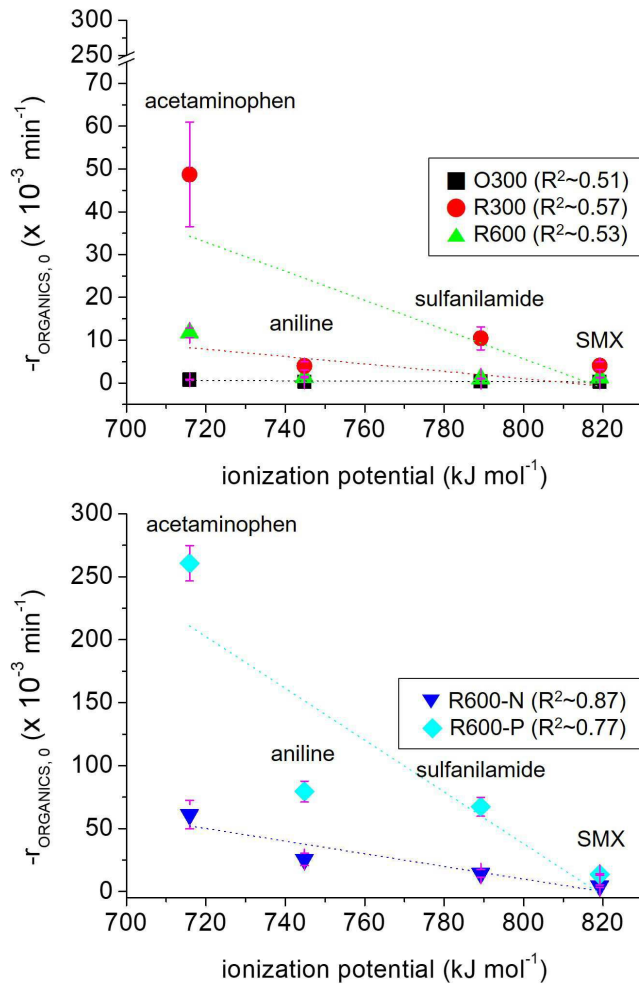
도면4



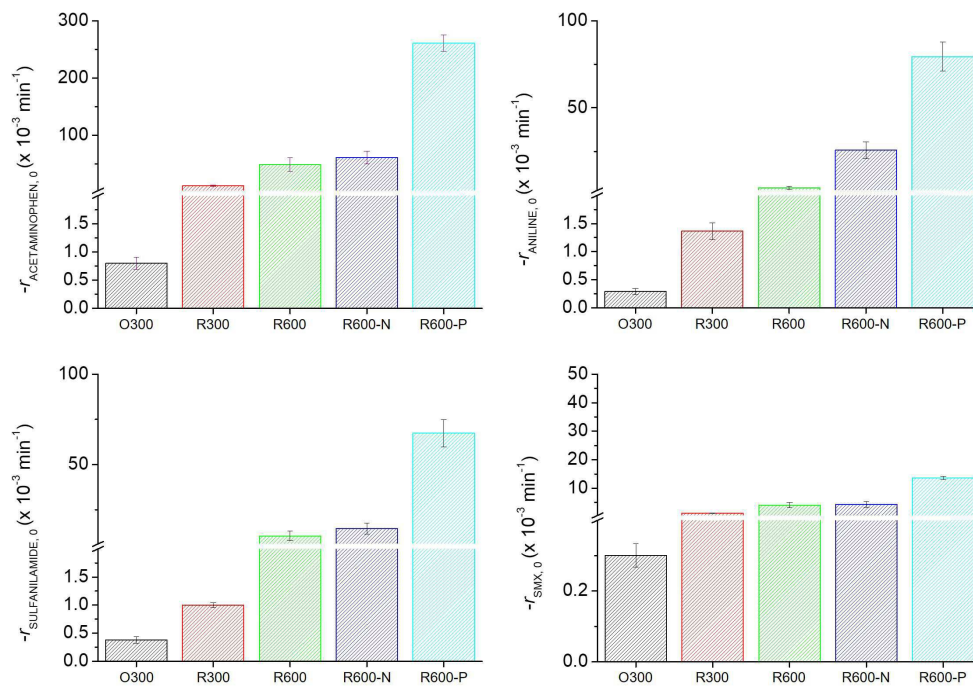
도면5



도면6



도면7



도면8

