(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033854
(43) 공개일자 2024년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/461 (2006.01) *C02F 1/467* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/46109 (2013.01)
C02F 1/4672 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0112624
(22) 출원일자 2022년09월06일
심사청구일자 2022년09월06일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호(관평동, 대덕테크노밸리6단지아파트)
이근우
세종특별자치시 대평로 34, 419동 1601호(대평동, 해들마을4단지)
김태현
대전광역시 유성구 장대로80번길 58, 302호(장대동)
(74) 대리인
특허법인 천지

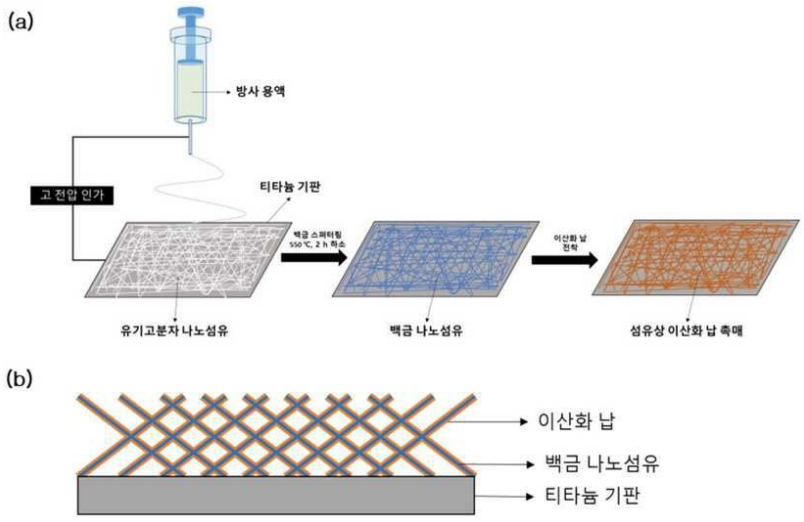
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **백금 나노 섬유를 기반으로 하는 수 처리용 이산화 납 전극과 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 유기 나노섬유 상에 백금 스퍼터링과 열처리를 통해 형성된 백금 나노섬유 및 상기 백금 나노섬유 상에 전착된 이산화 납 촉매를 포함하는, 유기물의 전기분해를 위한 수처리용 전극;과 그의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 전극은 기판 위에 유기 나노섬유를 방사하고 이를 이용하여 백금 나노 섬유를 형성함으로써 섬유상의 이산화 납 전극을 효율적으로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 섬유상의 이산화 납 촉매 전극은 종래의 평평한 기판 위에 전착되어 만들어지는 이산화 납 전극에 비해 내구성과 형태 안정성 및 유기물 분해 성능을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D01D 5/003 (2013.01)
C02F 2001/46133 (2013.01)
C02F 2001/46152 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174496
과제번호	20201520300130
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	산업부 국가연구개발사업
연구과제명	원전 해체 발생 유기 제염폐액 처리 공정 시제품 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)한국환경시험분석원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 전극 기판 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계;

(b) 백금을 상기 유기 나노섬유층에 스퍼터링하고 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 백금 나노섬유층에 이산화 납 촉매를 전착하여 백금 나노 섬유 표면에 이산화 납 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 수 처리용 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

(a-1) 섬유 형성성 고분자를 유기 용매에 녹여 방사 용액을 준비하는 단계; 및

(a-2) 전극 기판상에 상기 방사 용액을 전기방사하여 유기 나노 섬유를 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 기판은 티타늄 기판, 구리 기판, 글라시 카본 기판, 알루미늄 기판, 및 지르코늄 기판으로 이루어진 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 섬유 형성성 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

(b-1) 상기 유기 나노섬유층에 백금을 스퍼터링 공법으로 증착시켜 백금으로 코팅된 나노섬유층을 형성하는 단계; 및

(b-2) 상기 백금으로 코팅된 나노섬유층을 열처리하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (b-2) 단계의 열처리는 분당 2℃에서 5℃의 승온 속도로 승온하여 550℃ 내지 600℃에서 2시간 이상 수행되어 유기물은 모두 하소되고 일부 탄소만 남고 코팅된 백금 강도는 증가하는 것인, 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 전착은 10 내지 500초 동안 수행되는, 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

(c-1) 이산화 납 전구체와 전해질을 물에 녹여 전착 용액을 준비하는 단계; 및

(c-2) 백금 나노 섬유 표면에 상기 전착 용액으로 전착하여 섬유상의 이산화 납 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (c-1) 단계에서 상기 이산화 납 전구체는 0.1 내지 1.0 M의 질산납이고 상기 전해질은 0.1 내지 1.0 M의 질산인, 제조 방법.

청구항 10

전극 기판 상에 나노섬유층을 포함하는 수 처리용 전극으로서, 상기 나노섬유층은 백금 나노섬유층이고 상기 백금 나노섬유의 표면 상에 이산화납 촉매가 형성되어 있는 것인, 수 처리용 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 백금 나노섬유층은, 백금이 증착된 유기 나노섬유층의 열처리에 의해 유기물이 하소되고 일부 남은 탄소를 더 포함하는, 수 처리용 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수 처리용 전극 및 이의 제조방법, 구체적으로 백금 나노 섬유를 포함하는 섬유상의 이산화 납 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폐액, 폐수를 처리하기 위한 수처리 공정은 산업화의 진행이 급격하게 진행되면서 그 규모가 점점 증가하고 있다. 산업화가 진행되면서 공장에서 배출되는 염료, 계면활성제와 같은 유기물을 포함하는 산업 폐수의 양이 증가하고 있으며, 에너지 분야에서 원자력 발전소의 유지 관리와 노후 원전의 해체 과정에서 발생하는 방사성 핵종에 대한 제염공정에서도 착화제를 포함하는 다량의 유기 폐액이 발생하고 있다.

[0003] 그러나, 기존의 처리 방법은 오존 또는 염소와 같은 화학적 처리 방법, 활성탄과 같은 흡착 처리 방법, 생물화학적 처리 방법 등이 사용되고 있으나 독성 폐수의 효율적인 처리가 어렵다. 이런 방법은 많은 에너지와 시간 및 비용이 필요하다.

[0004] 기존의 폐수 처리 방법을 보완하기 위한 방법으로는 전기화학적 고도 산화법 (EAOPs, Electrochemical advanced oxidation processes)이 있으며, 이 방법은 낮은 공정 온도와 공정 조절의 편리성, 강력한 산화 분해 효과, 부수적인 폐기물 발생을 야기하는 화학적 첨가제의 미사용 등 다양한 장점을 가지고 있다. 유기물에 대한 전기화학적 분해 공정에서는 경제성, 안정성, 촉매 활성 효율을 감안한 전극 재료의 선정이 중요하다.

[0005] 일반적으로 물의 전기 분해는 음극에서 수소가 발생하고 양극에서 산소가 발생하는 물 분해 반응이 진행된다. 이 중 양극에서 발생하는 산소발생 과정에서 유기물을 분해할 수 있는 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼이 산소 발생과 함께 경쟁적으로 일어난다. 이와 같은 특성을 나타내는 전극 재료 중 이산화 납은 저렴한 가격과 높은 산소발생 효율을 가진 전극재료이다. 유기물의 산화/분해 반응은 전극의 표면에서 유기물이 부착된 후 일어나기 때문에 유기물이 포함된 물과 접촉할 수 있는 표면적의 넓이가 중요하며, 이를 전극의 표면적을 넓혀 성능을 향상시키기 위한 다양한 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 유기물이 포함된 폐수 처리시 유기물을 효과적으로 빠르게 처리할 수 있는, 넓은 반응 표면적과 우수한 촉매 활성을 갖는 수 처리용 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 전극 기판 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계; (b) 백금을 상기 유기 나노섬유층에 스퍼터링하고 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 백금 나노섬유층에 이산화납 촉매를 전착하여 백금 나노섬유 표면에 이산화 납 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 수 처리용 전극의 제조방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면 전극 기판 상에 나노섬유층을 포함하는 수 처리용 전극으로서, 상기 나노섬유층은 백금 나노섬유층이고 상기 백금 나노섬유의 표면 상에 이산화납 촉매가 형성되어 있는 것인, 수 처리용 전극이 제공된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에서 백금 나노 섬유를 전극 기판에 도입하여 단위 면적당 표면적을 증가시킨 후 촉매 활성을 나타내는 금속 산화물을 상기 나노 섬유 표면에 도입하여 수 처리용 전극을 제조하며, 이렇게 제조된 전극은 기존에 사용되던 평평한 구조의 전극보다 높은 내구성과 효과적인 유기물 분해 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예에 따라 전극 기판에 섬유상의 이산화 납 촉매 전극을 도입하는 모식도이며, (b)는 상기 도입된 이산화 납 전극의 구성을 개략적으로 보여주는 모식도이다.

도 2의 (a)는 본 발명 실시예에 따라 티타늄 기판 위에 형성된 백금 나노 섬유의 전자현미경 (SEM) 사진이며, (b)는 에너지분산형 분광분석 (EDS) 사진이다.

도 3은 본 발명 실시예에 따라 티타늄 기판 위에 형성된 섬유상의 이산화 납 촉매의 SEM 사진이다.

도 4의 (a)는 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 이산화 납 촉매가 도입된 티타늄 전극의 선형 주사 전위법으로 측정한 전류밀도이고, (b)는 전기화학임피던스 분광법으로 측정한 임피던스이다.

도 5는 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 이산화 납 촉매가 도입된 티타늄 전극의 싸이클릭 볼타메트리를 인가 전압별로 측정하여 얻은 전기화학적 활성표면적이다.

도 6은 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 이산화 납 촉매가 도입된 티타늄 전극의 20시간 분해 평가 전후의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0012] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니며, 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0013] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다"라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0015] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 전극 기판 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계; (b) 백금을 상기 유기 나노섬유층에 스퍼터링하고 열처리 하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계; (c) 상기 백금 나노 섬유에 전착법을 이용하여 이산화 납 촉매를 백금 나노 섬유 표면에 형성하는 단계를 포함하는, 수 처리용 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 상기 (a) 단계에서 전극 기판은 티타늄, 구리, 글라시 카본, 알루미늄, 및 지르코늄 기판에서 선택되는 것일 수

있으며, 수 처리용 산화 전극으로 사용될 수 있다면 상기 소재로 제한되지 않는다. 그 중에서 티타늄은 높은 기계적 강도, 낮은 밀도, 낮은 부식성 덕분으로 수 처리용 전극 소재로 사용하기 가장 적합하다.

[0017] 또한, 상기 (a) 단계에서 전극 기판은 황산과 과산화수소 혼합 용액인 피라냐 용액으로 표면을 전처리하여 준비된 것이다. 이는 전기방사 과정에서 나노 섬유의 부착성을 향상시키기 위한 것이다.

[0018] 상기 (a) 단계에서 상기 유기 나노섬유층을 형성하는 구체적인 설명은 다음과 같다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따르면 상기 (a) 단계는 (a-1) 섬유 형성성 고분자를 용매에 녹여 방사 용액을 준비하는 단계; (a-2) 전극 기판상에 상기 방사 용액을 전기방사하여 유기 나노 섬유를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 (a-1) 단계에서 방사 용액 준비와 관련하여 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명의 상기 (a-1) 단계에서 전기방사 용액의 준비는 예를 들어 섬유 형성성 고분자를 용매에 혼합한 후 25℃에서 90℃ 사이의 온도로 1시간에서 12시간 사이로 교반하여 준비할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 섬유 형성성 고분자는 예를 들어 폴리비닐알코올, 폴리피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로는 폴리비닐알코올을 사용할 수 있다. 그러나, 이들로 한정되는 것은 아니고 용매에 용해되어 전기 방사 용액으로 준비되어 섬유를 형성할 수 있는 고분자라면 특별히 제한되지 않는다. 여기서 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 전기방사 용액용 용매로는 물, 에탄올과 같은 알코올성 용매, 디메틸포름아미드 등을 사용할 수 있다.

[0022] 다음으로 상기 (a-2) 단계에서, 전기 방사로 형성되는 나노 섬유는 용액의 농도 및 점도, 인가 전압, 방사 용액의 압출 속도, 방사 바늘과 포집판의 거리 등의 변수를 조절하여 수십에서 수백 나노미터 직경을 갖는 섬유의 제조가 가능하다. 전기방사는 상기 방사 용액을 주사기(syringe)에 넣은 후 압출 펌프를 사용하여 0.01~ 1.0 ml/h의 압출 속도, 18 게이지(gauge) 스테인레스(stainless) 바늘과 전극 기판(예를 들어 티타늄 전극)을 포집판으로 적용하여 10~20 cm 거리에서 10~25 kV의 전압 조건으로 전기방사하는 것이 바람직하다. 전기방사 시간은 1~10분으로 하는 것이 안정적인 나노섬유층을 유지하기에 적합하다.

[0023] 상기 (b) 단계는 상기 전극 기판 상의 유기 나노섬유층에 백금을 증착시키고 열처리하여 백금나노섬유를 제조하는 단계이다.

[0024] 상기 (b) 단계에서 상기 백금 나노섬유층을 형성하는 방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0025] 본 발명의 실시예에 따르면 상기 (b) 단계는 (b-1) 상기 유기 나노섬유층에 백금을 스퍼터링 공법으로 증착시키는 단계; (b-2) 백금으로 코팅된 나노섬유층을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 (b-1) 단계에서 백금 호일은 98.00%에서 99.99% 순도를 갖는 백금 호일을 사용하는 것이 바람직하며, 30~45 ㎜의 증착 거리, 15~25 V의 전압, 30~60도의 기울기에서 회전하며 증착시키는 것이 바람직하다. 증착 시간은 5~15분으로 하는 것이 안정적인 백금 나노 섬유를 제조하기에 적합하다.

[0027] 다음으로, 상기 (b-2) 단계에서 열처리에 대해 구체적으로 설명하면, 본 단계는 유기 나노 섬유를 하소하여 제거하면서 코팅된 백금의 결합력을 증가시키는 과정이다. 구체적으로, 상기 (b-2) 단계에서의 열처리는 550℃ 내지 600℃에서 2시간 이상 열처리하여 유기물이 모두 하소하여 일부 탄소만 남게 되고, 코팅된 백금의 강도를 증가시킬 수 있다. 열처리 온도까지 승온하는 조건은 분당 2℃에서 5℃의 속도로 승온하는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 (c) 단계는 상기 전극 기판 상의 백금 나노섬유층에 이산화 납 촉매를 전착하는 단계이다.

[0029] 상기 (c) 단계에서 상기 백금 나노 섬유층에 이산화 납 촉매를 형성하는 구체적인 설명은 다음과 같다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따르면 상기 (c) 단계는 (c-1) 이산화납 전구체와 전해질을 물에 녹여 전착 용액을 준비하는 단계; (c-2) 백금 나노섬유 표면에 상기 전착 용액으로 전착하여 섬유상의 이산화납 촉매를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 (c-1) 단계에서 전착 용액 준비와 관련하여 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명의 상기 (c-1) 단계에서 전착 용액의 준비는 이산화 납 전구체와 전해질을 물에 혼합한 후 전구체가 모두 녹을 때까지 교반하여 준비할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 이산화 납 전구체는 질산납을 사용하는 것이 바람직하며, 그 농도는 0.1 내지 1.0 M 농도로 하는 것이 바람직하다. 또한 전해질은 질산을 사용하는 것이 바람직하며, 그 농도는 0.1 내지 1.0 M 농도로 하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 전착 용액을 이용하여 상기 백금 나노섬유가 부착된 전극 기판을 양극에, 구리 코일을 음극에, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용하고, 양극과 음극 사이의 거리는 10 mm로 하며, 1.4 내지 1.7 V의 전압을 걸어주는 것이 바람직하다. 상기 전착조건에서 전착 시간은 10 내지 500 초 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 그 이상의 시간을 전착할 경우 이산화 납이 과도하게 전착되어 섬유상이 덮일 수 있으며, 이 이하의 시간을 전착할 경우 이산화 납이 백금 나노 섬유의 표면을 충분히 덮지 못해 백금 나노 섬유가 노출될 수 있다.

[0035] 본 발명의 전술한 방법으로 제조한 전극은 본 발명의 일 양태에 따른, 전극 기판 상에 나노섬유층을 포함하는 수 처리용 전극으로서, 상기 나노섬유층은 백금 나노섬유층이고 상기 백금 나노섬유의 표면 상에 이산화납 촉매가 형성되어 있는 것인, 수 처리용 전극일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 백금 나노섬유층은, 백금이 증착된 유기 나노섬유층의 열처리에 의해 유기물이 하소되고 일부 남은 탄소를 더 포함하는, 수 처리용 전극일 수 있다.

[0038] 상기 제조된 전극은 전기화학적 산화 (Electrochemical oxidation) 반응을 통한 유기물 분해가 일어난다. 물분해를 통해 OH 라디칼이 생성되는 초기 반응 이후

[0039] $M + H_2O \rightarrow M(\cdot OH) + H^+ + e^-$

[0040] $M(\cdot OH) \rightarrow MO + H^+ + e^-$

[0041] $MO + R \rightarrow M + RO$ (Selective oxidation)

[0042] $MO \rightarrow M + 1/2O_2$ (Oxygen evolution reaction, OER)

[0043] 물이 전기분해 과정에서 전극 (M)과 OH 라디칼 간의 상호작용을 통해 전극 (M)이 이부 산화되어 고급산화물 (higher oxide, MO)이 형성된다. 전극 (MO)에 흡착된 유기물(R)은 전극표면에서 선택적으로 산화(RO 또는 R') 된다. 또한, 물 분해 과정 중 산소가 발생하는 OER (Oxygen evolution reaction)이 부반응으로 발생하고, 이러한 부반응은 유기물의 선택적 산화반응과 경쟁한다.

[0044] 이때 전극 표면에 물리흡착되어 있는 OH 라디칼 또는 전극에 화학적으로 결합되어 있는 OH 라디칼은 강한 산화력을 가지고 있기 때문에 유기물을 산화시켜 유기물을 분해한다.

[0045] 고급산화물을 만들지 못하는 전극을 비활성 양극 (non-active anode)라고 하며 아래와 같은 산화반응으로 유기물을 분해한다.

[0046] $aM(OH) + R \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + xH^+ + ye^-$ (Combustion)

[0047] (R: organic compound with m carbon atoms)

[0048] $M(\cdot OH) + H_2O \rightarrow M + O_2 + 3H^+ + 3e^-$ (Oxygen evolution reaction, OER)

[0050] 전극과 반응하지 못하고 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 OH 라디칼이 유기물과 반응하면 간접 산화반응이 일어난다. 이때 선택적 산화와는 다르게 유기물 전체가 광물화되거나 연소반응을 통해 산화된다고 표현한다. 비활성 양극 또한 산소발생반응이 부반응으로 생기며, 유기물의 산화반응과 경쟁적으로 일어난다.

[0052] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0054] **[실시예 1] 나노 섬유 상의 수 처리용 전극의 제조**

[0055] (1-1) 티타늄 전극 전처리

[0056] 50 ml 비커에 95% 황산 용액과 30 wt% 과산화수소 용액을 1 대 1로 혼합한 피라냐 용액 20 ml를 넣은 후 아세톤으로 세척 및 건조한 티타늄 기판을 담근 후 1시간 30분 동안 방치하여 표면을 처리하였다. 이후 3차 증류수를 이용하여 3회 수세하고, 다시 3차 증류수에 넣어 1시간 동안 초음파 세척을 하였다.

[0057] (1-2) 유기 고분자 방사 용액의 제조

[0058] 뚜껑이 있는 5 ml 유리 용기에 0.2 g의 폴리비닐알코올과 1.8 g의 증류수를 넣고 80℃에서 1시간 동안 교반한 후 냉각하여 방사 용액을 제조하였다.

[0059] (1-3) 유기 나노 섬유층 형성

[0060] 상기 방사 용액을 10 ml 주사기에 넣고, 18 게이지 바늘을 연결하였고, 0.6 ml/h의 압출 조건에서 15 kV의 전압을 가하여 전기방사하였다. 바늘과 포집판의 거리는 15 cm로 조절하였으며, 방사 시간은 티타늄 기판에 섬유가 쌓이는 정도를 확인하며 3에서 5분간 진행하였다.

[0061] (1-4) 백금 나노 섬유 제조

[0062] 상기 (1-3)에서 제조된 유기 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 스퍼터링 장비를 사용하여 백금을 증착시켰다. 백금 호일과 티타늄 기판 사이의 거리는 35 mm이며, 약 45도의 각도로 기울여서 회전시켰다. 20 V의 전압을 인가하고, 10분 동안 스퍼터링에 의해 증착시켜 백금이 증착된 나노섬유층을 제조하였다. 상기 백금이 증착된 나노섬유층을 전기로를 이용하여 분당 2℃의 속도로 승온하여 550℃에서 2시간 동안 하소하여 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 제조하였다.

[0063] (1-5) 전착 용액의 제조

[0064] 1.0 M의 질산납 수용액과 2.0 M의 질산 수용액을 각각 제조하였다. 100 ml 셀에 0.4 ml의 1.0 m 질산납 수용액과 2 ml의 2.0 M 질산 수용액을 넣고 37.6 ml의 3차 증류수를 넣어 40 ml의 전착 용액을 제조하였다.

[0065] (1-6) 이산화 납 촉매가 도입된 전극의 제조

[0066] 상기 (1-5)에서 제조된 전착 용액의 양극에 상기 (1-4)에서 제조된 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 양극에 설치하고, 구리 코일을 음극에 설치하였다, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 1.6 V의 전압을 인가하여 300 초 동안 전착하여 섬유상의 이산화 납 촉매가 도입된 전극을 제조하였다.

[0068] **[비교예 1] 백금 나노 섬유가 없는 수 처리용 전극의 제조**

[0069] (2-1) 티타늄 전극 전처리

[0070] 50 ml 비커에 95% 황산 용액과 30 wt% 과산화수소 용액을 1 대 1로 혼합한 피라냐 용액 20 ml를 넣은 후 아세톤으로 세척 및 건조한 티타늄 기판을 담근 후 1시간 30분 동안 방치하여 표면을 처리하였다. 이후 3차 증류수를 이용하여 3회 수세하고, 다시 3차 증류수에 넣어 1시간 동안 초음파 세척을 하였다.

[0071] (2-2) 티타늄 전극에 백금 층 도입

[0072] 상기 (2-1)에서 준비된 티타늄 기판을 스퍼터링 장비를 사용하여 백금을 증착시켰다. 백금 호일과 티타늄 기판 사이의 거리는 35 mm이며, 약 45도의 각도로 기울여서 회전시켰다. 20 V의 전압을 인가하고, 10분 동안 스퍼터링에 의해 증착시켜 티타늄 기판 표면에 백금층을 형성하였다. 상기 백금이 증착된 티타늄 기판을 전기로를 이용하여 분당 2℃의 속도로 승온하여 550℃에서 2시간 동안 열처리하여 백금 박막층이 부착된 티타늄 기판을 제조하였다.

[0073] (2-3) 전착 용액의 제조

[0074] 1.0 M의 질산납 수용액과 2.0 M의 질산 수용액을 각각 제조하였다. 100 ml 셀에 0.4 ml의 1.0 m 질산납 수용액과 2 ml의 2.0 M 질산 수용액을 넣고 37.6 ml의 3차 증류수를 넣어 40 ml의 전착 용액을 제조하였다.

[0075] (2-4) 이산화 납 촉매가 도입된 전극의 제조

[0076] 상기 (2-3)에서 제조된 전착 용액의 양극에 상기 (2-2)에서 제조된 백금층을 갖는 티타늄 기판을 양극에 설치하고, 구리 코일을 음극에 설치하였다, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 1.6 V의 전압을 인가하여

300 초 동안 전착하여 평면상의 이산화 납 촉매가 도입된 전극을 제조하였다.

[0078] **[평가예 1] 백금 나노 섬유 및 섬유상 이산화 납이 도입된 티타늄 전극의 구조 분석**

[0079] 본 발명에 따라 상기 실시예 1의 (1-4)에서 제조된 백금 나노 섬유가 도입된 티타늄 전극과 실시예 1의 (1-6)에서 제조된 섬유상 이산화 납 촉매가 도입된 티타늄 전극의 미세구조를 SEM과 EDS를 통해 확인하였다.

[0080] 도 2에서 보는 바와 같이, (a) 50 내지 200 nm의 백금 나노 섬유가 형성된 것을 알 수 있고, (b)백금 나노 섬유가 산화되지 않고 백금 단독으로 구성된 것을 확인할 수 있다.

[0081] 도 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 (1-6)에서 제조된 이산화 납이 섬유상으로 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0083] **[평가예 2] 전기화학적 특성 비교 분석**

[0084] 실시예 1에서 제조된 본 발명의 실시예에 따른 수 처리용 전극의 성능과 비교하기 위해, 백금 섬유상이 없는 상태에서 동일 조건으로 제조된 비교예 1을 제조하였다.

[0085] 실시예 1과 비교예 1을 전극으로 선형 주사 전위법을 통해 측정한 전압의 증가에 따른 전류 밀도의 변화를 확인했을 때 0.1 M 황산나트륨 용액에서 전류밀도와 전기화학 임피던스 분광법으로 측정한 임피던스는 도 4와 같다.

[0086] 도 4에서 보는 바와 같이, (a) 동일한 전압에서 섬유상의 전극이 평면성의 전극보다 높은 전류밀도를 가지고 있는 것을 확인할 수 있으며, (b) 섬유상의 전극이 평면성의 전극보다 약간 작은 임피던스를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0087] 실시예 1과 비교예 1을 전극으로 0.1 M 황산나트륨 용액에서 싸이클릭 볼타메트르 (cyclic voltammetry)를 인가 전압별로 측정하여 전기화학적 활성 표면적을 비교 평가하였다.

[0088] 도 5에서 보는 바와 같이, 섬유상의 전극이 평면성의 전극보다 약 5.4배 넓은 전기화학적 활성 표면적을 갖는 것들 확인할 수 있다.

[0090] **[평가예 3] 유기물 분해 성능 실험**

[0091] 본 발명에 따른 전극을 이용한 유기물 분해 평가를 다양한 유기물을 대상으로 실시하였다. 분해 평가에 사용된 유기물은 니트릴로트리아세트산 (nitrilotriacetic acid, NTA), 에틸렌다이아민 테트라아세트산 (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA), 도데실벤젠 술폰산나트륨(sodium dodecylbenzensulphonate, SDBS), 페놀(phenol), 옥살산(oxalic acid), 에시드 블루(acid blue 260), 인디고 카민(indigo carmine)을 사용하였으며, 분해 실험 결과는 아래의 표와 같다.

[0093] [표 1]

NTA의 분해율 (%)			
시간 (시간)	2	4	6
실시예 1	36.6	64.1	66.5
비교예 1	24.8	55.1	57.4

[0094]

[0095] [표 2]

EDTA의 분해율 (%)			
시간 (시간)	2	4	6
실시예 1	33.9	57.3	60.4
비교예 1	19.8	41.7	48.6

[0096]

[0097] [표 3]

SDBS의 분해율 (%)						
시간 (시간)	2	4	6	8	10	12
실시예 1	16.9	31.0	37.2	42.7	53.3	58.3
비교예 1	12.1	22.9	29.1	34.9	39.7	44.7

[0098]

[0099] [표 4]

페놀의 분해율 (%)				
시간 (시간)	5	10	15	20
실시예 1	12.7	29.8	51.6	83.4
비교예 1	11.2	21.1	39.9	64.3

[0100]

[0101] [표 5]

옥살산의 분해율 (%)						
시간 (시간)	2	4	6	8	10	12
실시예 1	19.5	35.9	51.1	63.1	75.0	78.2
비교예 1	15.0	30.8	44.9	56.4	60.3	62.6

[0102]

[0103] [표 6]

에시드 블루의 분해율 (%)						
시간 (분)	5	10	15	20	25	30
실시예 1	16.5	60.1	80.2	94.9	98.7	99.2
비교예 1	14.6	45.4	61.1	79.3	95.1	98.1

[0104]

[0105] [표 7]

인디고 카민의 분해율 (%)			
시간 (시간)	2	4	6
실시예 1	51.5	76.9	90.3
비교예 1	39.9	62.7	82.5

[0106]

[0108] 상기 분해율 평가에서 표 1, 표 2, 표 3은 분해 평가 전과 분해 시간에 따른 COD를 측정하여 분해율을 측정하였고, 표 4, 표 5, 표 6, 표 7은 UV-Vis 분광기를 이용하여 페놀(269 nm), 옥살산(200 nm), 에시드 블루 260(642 nm), 인디고 카민(609 nm)의 분해율을 '(초기흡광광도-t시간 후 흡광광도) / 초기흡광광도 X 100'의 식으로 계산하였다.

[0109] 이상과 같이 살펴본 결과, 본 발명에 따른 섬유상 이산화 납 촉매를 갖는 티타늄 전극이 넓은 전기적 활성 표면적을 가지고 있어 평면상의 이산화 납 촉매를 갖는 티타늄 전극보다 우수한 분해 성능을 나타내는 것으로 결론 맺을 수 있다.

[0111] **[평가예 4] 형태안정성 평가**

[0112] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1을 20 시간의 NTA 분해 평가를 진행한 후 전극의 표면 상태를 확인하여 형

태안정성을 평가하였다.

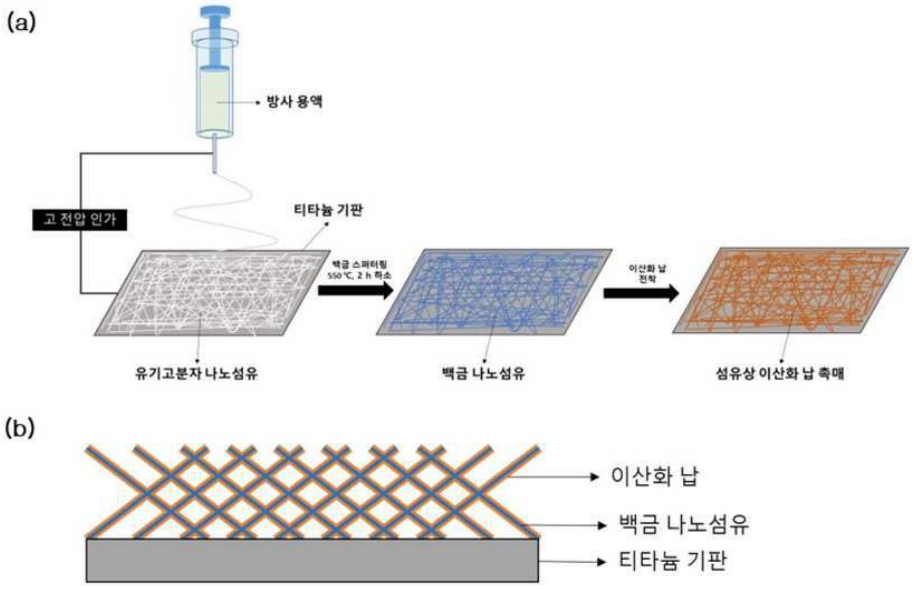
[0113] 도 6에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 전극은 20시간의 분해 평가 후에도 일부 깨짐은 있으나 전극의 형태를 대부분 유지하고 있으나, 비교예 1의 전극은 20 시간의 분해 평가 후에 대부분이 깨지고 티타늄 기판으로 부터 떨어져 나간 것을 확인할 수 있다.

[0114] 상기 결과로 백금 나노 섬유의 도입이 이산화 납 촉매 전극의 물리적인 형태안정성을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.

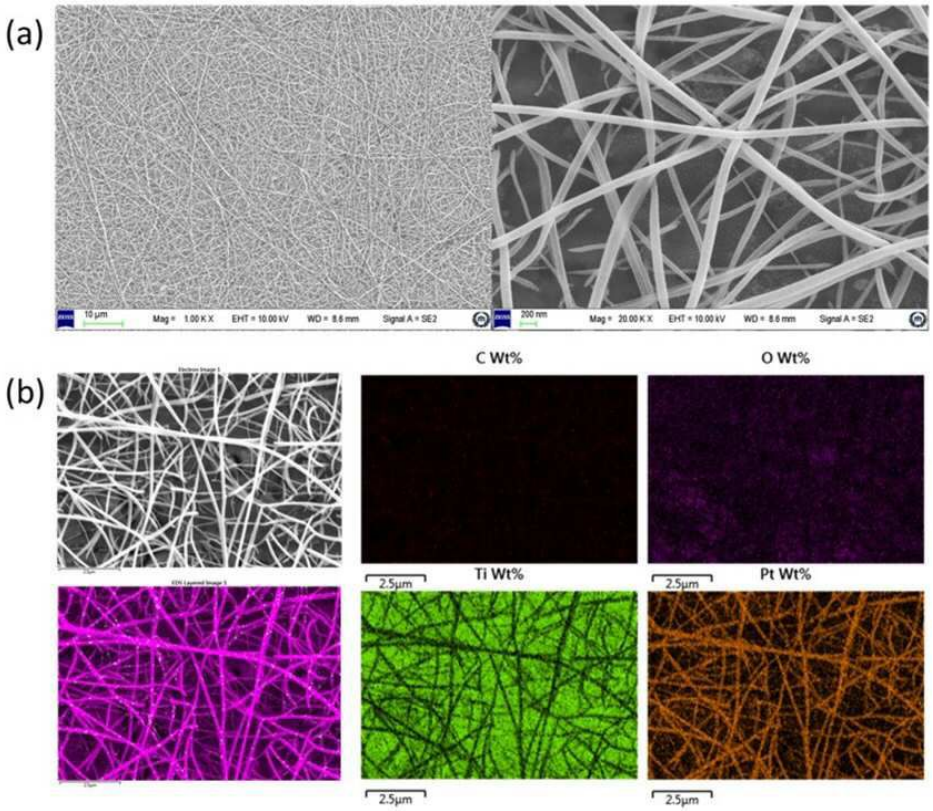
[0116] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

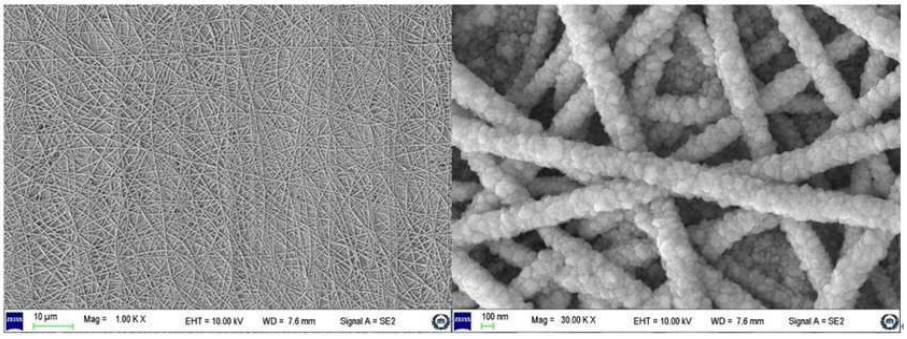
도면1



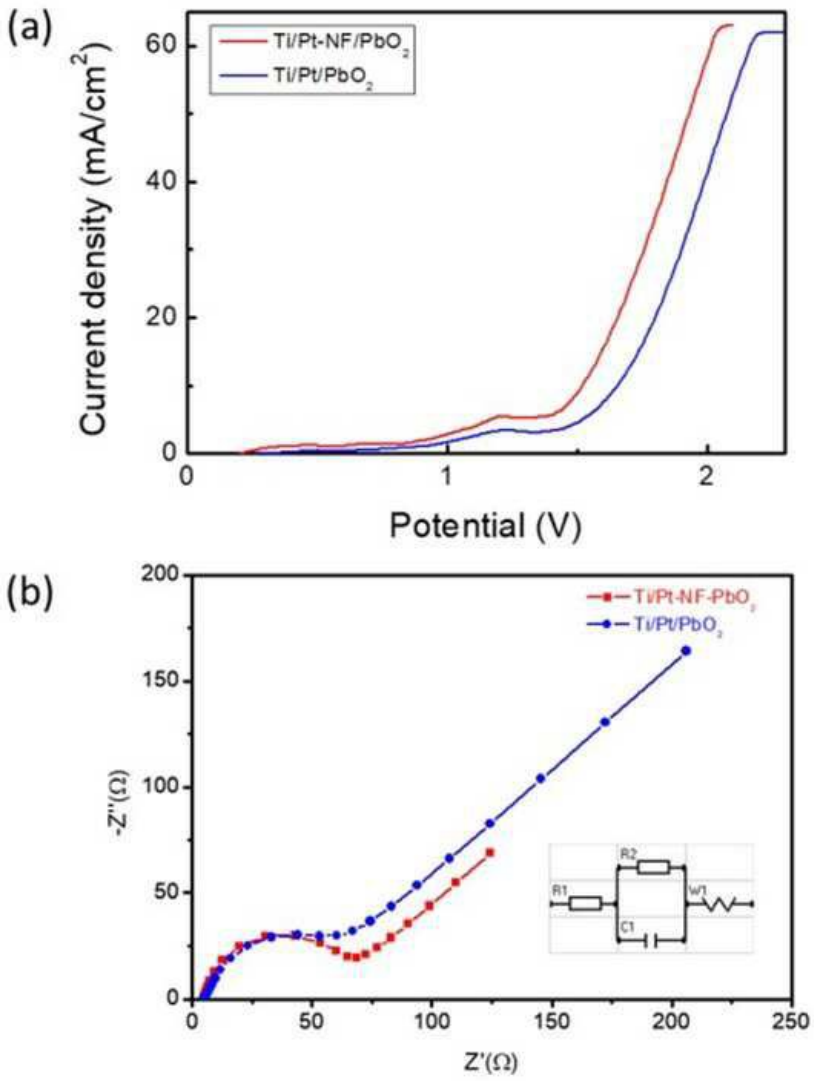
도면2



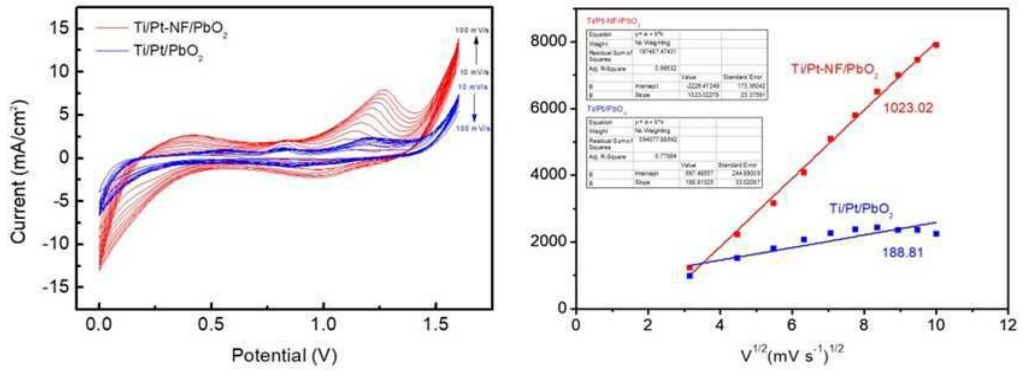
도면3



도면4


(a)
Ti/Pt-NF/PbO2
Ti/Pt/PbO2
Current density (mA/cm2)
Potential (V)
(b)
Ti/Pt-NF-PbO2
Ti/Pt/PbO2
-Z''(Ω)
Z'(Ω)
R1
R2
C1
W1

도면5


Ti/Pt-NF/PbO2
Ti/Pt/PbO2
Current (mA/cm2)
Potential (V)
1023.02
188.81
V1/2(mV s-1)1/2

도면6

