

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 6월 18일 (18.06.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/122326 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/004193

(22) 국제출원일:

2019년 4월 9일 (09.04.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0161667 2018년 12월 14일 (14.12.2018)KR

(71) 출원인: 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김종식 (KIM, Jong Sik); 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR). 하현필 (HA, Heon Phil); 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR).

(74) 대리인: 이인행 등 (LEE, In Haeng et al.); 06739 서울시 서초구 남부순환로364길 8-9 가람빌딩 2층 올민국제특허법률사무소, Seoul (KR).

(81)

지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84)

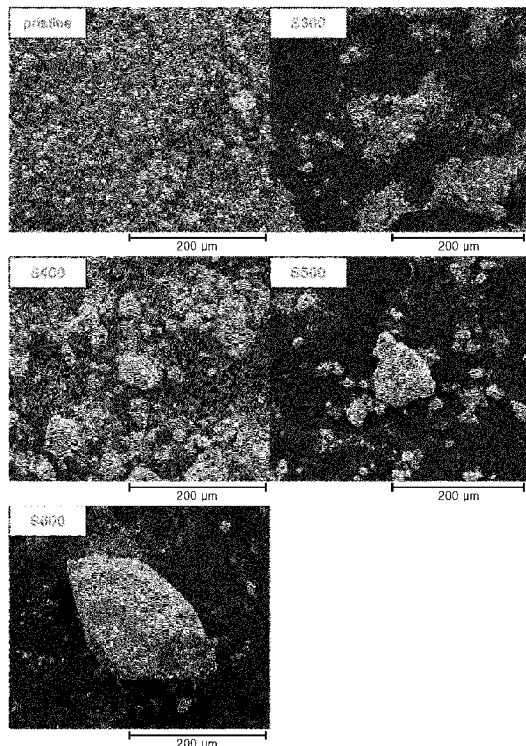
지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CATALYST FOR ELECTRO-FENTON REACTON SYSTEM CONSISTING OF SULFATED TRANSITION METAL OXIDES, ELECTRODE COMPRISING SAME, AND ELECTRO-FENTON REACTION SYSTEM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 황산화처리된 전이금속 산화물들로 이루어진, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 이를 포함하는 전극 및 이를 이용한 전기적 펜톤 반응 시스템



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for an electro-Fenton reaction system, an electrode comprising the same, and an electro-Fenton reaction system using the same, characterized in that the catalyst surface comprises at least one kind of transition metal oxide crystal particle functionalized with  $\text{SO}_4^{2-}$ .

(57) 요약서: 본 발명은 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 이를 포함하는 전극 및 이를 이용한 전기적 펜톤 반응 시스템에 관한 것으로서, 촉매표면이  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자를 적어도 한 종 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

WO 2020/122326 A1

## 명세서

# 발명의 명칭: 황산화처리된 전이금속 산화물들로 이루어진, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 이를 포함하는 전극 및 이를 이용한 전기적 펜톤 반응 시스템

### 기술분야

- [1] 본 발명은 난분해성 유기물의 효율적 분해를 위한 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 이를 포함하는 전극 및 이를 이용한 전기적 펜톤 반응 시스템에 관한 것이다.
- [2] 보다 상세하게는, 1)표면이  $\text{SO}_4^{2-}$ 종으로 기능화된 전이금속 산화물 촉매들이 전기적 펜톤 반응 시스템 구동 시 발생하는  $\text{OH}^\cdot$ 종에 의하여,  $\text{SO}_4^{2-}$ 종으로 기능화된 전이금속 산화물 촉매로 변환되고, 2)촉매표면의  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기가 난분해성 유기물을 불균일촉매 반응으로 분해하는 것을 특징으로 하는 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 이러한 촉매를 포함하는 전극 및 이러한 전극을 이용하는 전기적 펜톤 반응 시스템에 관한 것이다.

### 배경기술

- [3] 근래 각광받는 폐수처리 기술 중 하나는 높은 활성을 지니는 라디칼(radical, 예를 들어  $\text{OH}^\cdot$  또는  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 산화제를 폐수 내에 생성/변형시켜 물에 포함된 난분해성 또는 독성을 가지는 유기 물질들을 산화 분해하는 고급 산화처리 공정(advanced oxidation process, AOP)이다. 대표적인 AOP 중 하나는 하/폐수 처리장에 소형화·상용화되어 있는 단일 촉매공정으로써, 촉매가 코팅되지 않은 양극과 촉매가 코팅된 음극 사이에 전압을 걸어주어, 난분해성 유기물질들을 산화 분해시키는 전기적 펜톤(electro-Fenton) 반응 공정으로, 이는 3가지 주요한 장점들을 제공한다. 상기 3가지 장점들은, 1)음극에서 일어나는  $\text{O}_2$  환원에 의하여 무한한 양의  $\text{H}_2\text{O}_2$  공급( $2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ )이 가능한 점, 2)양극에서 일어나는  $\text{H}_2\text{O}$  산화( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) 또는 음극에 코팅된 촉매표면의 산화가 2종 이하의 금속종( $\text{M}^{\delta+}$ , M: metal;  $\delta \leq 2$ )에 의한  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 불균일촉매(heterogeneous catalysis) 분해 또는 균일촉매(homogeneous catalysis) 분해(catalytic  $\text{H}_2\text{O}_2$  scission:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot$ )에 의하여 상당한 양의  $\text{OH}^\cdot$  공급이 가능한 점, 3) 상술  $\text{H}_2\text{O}_2$  촉매분해 결과 형성되는  $\text{M}^{(\delta+1)+}$ 가 반응 용액 내부의 풍부한 전자( $\text{e}^-$ )에 의하여 금속종( $\text{M}^{\delta+}$ )로 환원되어  $\text{H}_2\text{O}_2$  촉매분해에 재활용이 가능한 점 이다.

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [4] 전기적 펜톤 반응 공정의 상기 장점들에도 불구하고, 다음에 제시된 다양한 단점들은 전기적 펜톤 반응 공정의 폐수처리를 위한 대형화·상용화를 제한한다.

- [5] 상기 단점들은, 첫 번째, 음극에 코팅된 촉매 표면에 존재하는 제한된 양의 금속종( $M^{\delta+}$ )들은  $H_2O_2$ 의 촉매분해의 결과로 형성되는  $M^{(\delta+)+}$ 종들의  $e^-$ 에 의한 금속종( $M^{\delta+}$ )으로의 지속적인 회복에도 불구하고, 궁극적으로 제한된 양의  $\cdot OH$ 를 발생시키고, 이는  $\cdot OH$ 에 의한 난분해성 유기물 분해의 속도를 느리게 한다.
- [6] 두 번째, 비교적 가혹한 조건 하에서 수행되는 전기적 펜톤 반응 공정은 전극에 코팅된 촉매 표면에 존재하는 금속종( $M^{\delta+}$ )종들의 지속적이고 심각한 박리(leaching)를 야기하고, 이는 코팅된 촉매의 사용 횟수를 제한하고 유기물 분해성능의 감소를 일으킨다.
- [7] 세 번째, 본 공정에 적용되는  $\cdot OH$ 의 경우, 비교적 수명이 짧으므로 유기물 분해 효율이 저하되고,  $\cdot OH$ 의 효율적인 생산을 위한 제한된 범위의 pH를 요구하는 문제점을 가진다.
- [8] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 포함한 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 표면이  $SO_4^{2-}$ 종으로 기능화된 전이금속 산화물 촉매들을 전극에 코팅시켜, 불균일 촉매반응에 기반한 난분해성 유기물을 분해하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 지속적인  $\cdot OH$  생성을 유도하고, 생성되는  $\cdot OH$ 가 라디칼 상호변환을 통하여 금속산화물 촉매 표면에 존재하는  $SO_4^{2-}$ 종을  $SO_4^{\cdot-}$ 종으로 변화시키는 기존에 보고되지 않은 새로운 라디칼형성 경로를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하여, 난분해성 유기물질 분해 도중 일어나는 결정입자의 박리현상을 감소시킬 수 있고, 난분해성 유기물 분해의 속도를 여러 번의 촉매사용 동안 유지시킬 수 있으므로, 반응 시스템에 있어서 성능 및 수명을 향상시키는 것을 목적으로 한다.
- [11] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

### 과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면,  $SO_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자를 적어도 한 종 이상 포함하는, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매가 제공된다.
- [13] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 산화물 결정입자는 다공성 구조일 수 있다.
- [14] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속 산화물 결정입자는 직경이 0.1 nm 내지 500  $\mu m$ 일 수 있다.
- [15] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc),

루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 산화물 또는 하나 이상이 조합된 산화물들로 이루어질 수 있다.

- [16] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전이금속 산화물 결정입자의 불균일 촉매반응에 의하여  $\cdot\text{OH}$ 종이 형성될 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기  $\cdot\text{OH}$ 종은 전이금속 산화물 결정입자 표면에 기능화된  $\text{SO}_4^{2-}$ 종을  $\text{SO}_4^-$ 종으로 전환시키고, 상기  $\text{SO}_4^-$ 종에 의하여 난분해성 유기물이 분해될 수 있다.
- [18] 그리고, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 관점에 따르면, 전이금속 산화물을 준비하는 단계; 및 상기 전이금속 산화물을 황산화 처리하여 표면을  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화시키는 단계;를 포함하는, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조 방법이 제공된다.
- [19] 또한, 상기 황산화 처리는  $\text{SO}_2$  및  $\text{O}_2$ 를 포함하는 반응기체에 의해 수행될 수 있다. 또한 상기 반응기체에서  $\text{SO}_2$  및  $\text{O}_2$ 의 농도는 각각 10ppm 내지  $10^5$ ppm 범위를 가질 수 있다.
- [20] 또한, 상기 반응기체의 유속(flow rate)은  $10^{-5}\text{mL min}^{-1}$  내지  $10^5\text{mL min}^{-1}$  이고, 상기 반응기체의 압력은  $10^{-5}\text{bar}$  내지  $10^5\text{bar}$ 일 수 있다.
- [21] 또한, 상기 황산화 처리는  $200^\circ\text{C}$  내지  $700^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는  $300^\circ\text{C}$  내지  $600^\circ\text{C}$  범위에서 수행될 수 있다.
- [22] 그리고, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 상술한 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 포함하는, 전기적 펜톤 반응 시스템용 전극이 제공된다.
- [23] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전극은, 도전성 기판; 상기 도전성 기판이 적어도 일면을 도포하며, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 포함하는 촉매층; 및 상기 도전성 기판과 상기 촉매층 사이에 형성된 바인더층을 포함할 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매층은 상기 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 담지하는 담지체로 이루어질 수 있다.
- [25] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 담지체는 탄소(C),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SiO}_2$  중 어느 하나를 포함할 수 있다. 또한 상기 담지체 100중량부 대비 상기 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는 0.01 내지 50중량부를 포함할 수 있다.
- [26] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 바인더는 불용성 고분자일 수 있다.
- [27] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 상기 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전극 및 전해질 수용액을 포함하는 전기적 펜톤(electro-Fenton) 반응 시스템이 제공된다.
- [28] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 수용액의 pH는 5 내지 10

범위를 가질 수 있다.

### 발명의 효과

- [29] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면이  $\text{SO}_4^{2-}$ 종으로 기능화된 전이금속 산화물 촉매들을 전극에 코팅시켜, 불균일 촉매반응에 기반한 난분해성 유기물을 분해하는 효과가 있다.
- [30] 또한, 본 발명은 지속적인  $\cdot\text{OH}$  생성을 유도하고, 생성되는  $\cdot\text{OH}$ 가 라디칼 상호변환을 통하여 금속산화물 촉매 표면에 존재하는  $\text{SO}_4^{2-}$ 종을  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 종으로 변화시키는 기존에 보고되지 않은 새로운 라디칼 형성 경로를 제공하는 효과가 있다.
- [31] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하여, 난분해성 유기물질 분해 도중 일어나는 결정입자의 박리현상을 감소시킬 수 있고, 난분해성 유기물 분해의 속도를 여러 번의 촉매사용 동안 유지시킬 수 있으므로, 반응 시스템에 있어서 성능 및 수명을 향상시키는 효과가 있다.
- [32] 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

### 도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 철 산화물 결정입자 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 철 산화물 결정입자들의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.
- [34] 도 2는 본 발명의 실시예 6 내지 실시예 9에 따른  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 금속(망간, 코발트, 니켈, 구리) 산화물 결정입자들의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.
- [35] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매층(160)을 포함하는 전기적 펜톤(electro-Fenton) 반응 시스템(100)을 나타내는 개략도이다.
- [36] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 철 산화물 결정입자 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 철 산화물 결정입자들의 X-선 회절분석법 패턴(XRD pattern)을 나타내는 그래프이다.
- [37] 도 5는 본 발명의 실시예 6 내지 실시예 9에 따른  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 금속(망간, 코발트, 니켈, 구리) 산화물 결정입자들의 X-선 회절분석법 패턴(XRD pattern)을 나타내는 그래프이다.
- [38] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 철 산화물 결정입자 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 철 산화물 결정입자들의 (a) Fe2p 영역에서의 X-ray photoelectron (XP) spectroscopy, (b) 50°C에서  $\text{NH}_3$ 로 포화된 촉매표면들의 background-subtracted, *in situ* diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) spectroscopy, (c) S2p 영역에서의 X-ray photoelectron (XP) spectroscopy 결과들을 나타내는 그래프이다.
- [39] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 의하여 제조된 촉매들을 사용한 전기적 펜톤 반응 실험의 결과들(실험예 1, 실험예 2, 실험예 3)을 나타내는

그래프이다.

[40] 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 의하여 제조된 촉매들을 사용한 시간에 따라 분해되는 페놀의 양(실험예 4)을 나타내는 그래프이다.

[41] 도 9는 본 발명의 실시예 3 내지 실시예 4에 의하여 제조된 촉매들을 사용한 전기적 펜톤 recycle 반응 실험 결과(실험예 5)를 나타내는 그래프이다.

[42] 도 10는 본 발명의 실시예 6 내지 실시예 9에 의하여 제조된 촉매들을 사용한 전기적 펜톤 반응 실험의 결과들(실험예 7)을 나타내는 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[43] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.

[44] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[45] 전이금속 산화물 및  $SO_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자

[46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는  $SO_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자를 적어도 한 종 이상 포함할 수 있다.

[47] 구체적으로, 본 발명의 전이금속 산화물 결정입자의 경우, 금속 종(M)의 산화가가 1가에서 4가 사이에서 변화하되, 금속-산소 상태도(phase diagram) 상에서 안정화된 형태로 존재하는 모든 금속산화물의 결정구조들을 포함할 수 있다

[48] 예를 들어,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$  등을 포함할 수 있다.

[49] 또한, 전이금속 산화물 결정입자에 포함되는 전이금속은 4주기 내지 6주기의 전이금속일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo),

테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나 또는 그 조합일 수 있다.

- [50] 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는 특정한 전이금속 산화물 결정입자를 형성하기 위해 통상적으로 적용될 수 있는 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 촉매에 포함되는 전이금속 산화물 결정입자는 수열합성법(hydrothermal synthesis), 용매열합성법(solvothermal synthesis), 볼-밀링법(mechano-chemical method (ball-milling)), 비템플레이트 또는 템플레이트합성법(non-templated or templated method), 함침법(impregnation method), 딥코팅법(dip coating), 소성열분해법(calcination or thermal decomposition method using M-including complex)들 중 하나 이상의 방법으로 제조될 수 있다.
- [51] 전기적 펜톤 반응 시스템은 양극에서 물의 산화 결과 형성( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ )되는  $\cdot\text{OH}$ 종들을 음극에 코팅된 전이금속 산화물 결정입자에 존재하는  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기들의 활성점으로 사용하여  $\text{SO}_4^{2-}$  표면종들을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 물의 산화를 촉진하기 위하여 다양한 형태의 도전성 물질이 양극으로 적용될 수 있으며, 상세하게는 그래파이트(graphite)가 적용될 수 있다.
- [52] 또한, 전기적 펜톤 반응 시스템 촉매는 음극에서 산소 환원 결과 형성( $2\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ )되는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 분해하는데 적용되는 금속종( $\text{M}^{n+}$ )을 촉매 표면에 포함할 수 있다. 여기서  $\delta$ 값은 금속의 종류에 따라 다른 값을 가질 수 있으며, 예를 들어, Fe, Co, Ni, 및 Cu의 경우에는 3 미만의 값, Mn의 경우에는 4 미만의 값을 가질 수 있다.
- [53] 구체적으로, 금속종( $\text{M}^{n+}$ )을 이용한 촉매 반응(catalysis)을 기반으로  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 촉매분해( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ )를 활성화시키고, 반응 결과 형성된  $\cdot\text{OH}$ 종들을 이용하여, 음극에 코팅된 전이금속 산화물 결정입자에 존재하는  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기들을  $\text{SO}_4^{2-}$  표면종으로 변환할 수 있다.
- [54] 따라서, 상기  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 촉매분해를 촉진하기 위하여 금속종( $\text{M}^{n+}$ )을 많이 포함해야 하며, 합성이 용이하고 저가의 전이금속 산화물을 음극 코팅용 촉매로 사용하는 것이 바람직하다.
- [55] 또한, 전기적 펜톤 반응 시스템 촉매는 상술된  $\cdot\text{OH}$ 종에 의해  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기로의 라디칼 전환을 바탕으로  $\text{SO}_4^{2-}$  표면종들을 형성시킬 수 있고, 이들을 이용하여, 난분해성 유기물들의 분해를 촉진시킬 수 있다. 따라서, 전이금속 산화물 촉매 표면에  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기들을 많이 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 황산화 처리는  $\text{SO}_2$  및  $\text{O}_2$ 를 포함하는 반응기체에 의해 수행될 수 있다. 그리고, 반응기체는,  $\text{SO}_2$  및  $\text{O}_2$ 의 농도는 10ppm 내지 10<sup>5</sup>ppm의 범위를 가지고, 유속(flow rate)은 10<sup>-5</sup>mL min<sup>-1</sup> 내지 10<sup>5</sup> mL min<sup>-1</sup>, 압력은 10<sup>-5</sup>bar 내지 10<sup>5</sup>bar의 범위를 가질 수 있다. 황산화 처리의 처리 온도는 200°C 내지 700°C의 온도범위에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 300°C 내지 600°C 범위에서 수행될 수 있다. 처리 시간은 0.1시간 내지 24시간동안

수행될 수 있다.

- [57] 촉매의 황산화 처리하기 위한 조건이 전술한 범위 미만인 경우, 전이금속 산화물 촉매의  $\text{SO}_4^{2-}$  기능화 효과가 부족할 수 있다. 또한, 전술한 범위 초과인 경우, 전이금속 산화물 표면의 과도한 기능화에 의하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 촉매분해 활성을 증진시키는 금속종( $\text{M}^{n+}$ )들이 소멸될 수 있다. 따라서, 촉매의 황산화 처리는 상술한 조건의 범위 내에서 수행될 수 있다.
- [58] 본 발명에 의한 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는 표면적이 넓을수록 금속종( $\text{M}^{n+}$ )종들에 의한  $\cdot\text{OH}$ 들의 형성속도 및  $\cdot\text{OH}$ 종들에 의한 촉매 표면의  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기들의  $\text{SO}_4^-$  표면종들로의 전환 속도가 빨라질 수 있다 (반응식 1 및 2).
- [59] 상기  $\cdot\text{OH}$ 들의 형성속도 및  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 전환속도가 빠를수록,  $\text{SO}_4^-$  표면종들이 반응 시스템 내부에 풍부해지므로 궁극적으로 유해물질의 분해를 촉진시킬 수 있다.
- [60] 반응식 (1):  $\text{SO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
- [61] 반응식 (2):  $\text{SO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{OH}^-$
- [62] 발명의 일 실시예에 따르면,  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자는 다공성 구조일 수 있고, 황화철 결정입자는 직경이 0.1 nm 내지 500  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [63] 전이금속 산화물의 결정입자의 크기가 작고, 다공성 또는 돌기가 형성된 거친 표면을 가질 경우, 표면적이 증가하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 촉매분해 반응이 빨라지기 때문에  $\cdot\text{OH}$ 들의 형성속도 및  $\cdot\text{OH}$ 종들에 의한 촉매 표면  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기들의  $\text{SO}_4^-$  표면종들로의 전환 속도가 빨라질 수 있다.
- [64] 또한, 전이금속 산화물의 결정입자가 상술 2가지의 형태적 특징을 가지는 경우, 음극에 더 강한 세기로 코팅될 수도 있다. 이는 전기적 펜톤 반응이 수행되는 전해질 수용액의 와류 및 외부의 전력에 의한 촉매의 박리(leaching)현상이 감소하여 전극의 수명이 증가하는 것을 의미한다.
- [65] 촉매가 전극으로부터 박리될 경우,  $\cdot\text{OH}$  생성반응 또는  $\text{SO}_4^-$ 에 의한 난분해성 유기물들의 분해반응이 균일촉매 반응(homogeneous catalysis) 기반의 박리된 촉매종들에 의하여 진행될 수 있다. 이 경우, 난분해성 유기물 분해의 효율이 감소하고 전기적 펜톤 촉매의 사용 횟수를 제한시키는 문제점을 가진다.
- [66] 즉, 박리현상이 감소할수록,  $\cdot\text{OH}$  생성반응 또는  $\text{SO}_4^-$ 에 의한 난분해성 유기물들의 분해반응이 음극에 코팅된 전이금속 산화물 결정입자에 의한 불균일촉매 반응(heterogeneous catalysis)에 의해 일어나기 때문에 전기적 펜톤 반응 촉매의 성능을 여러 번 사용 이후에도 유지할 수 있다.
- [67] 따라서, 본 발명의 전이금속 산화물 결정입자는 전극으로부터의 박리를 억제하기 위해 다공성의 거친 표면특성을 가질 수 있다.
- [68]  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 촉매를 포함하는 전극 및 전기적 펜톤 반응 시스템
- [69] 이하에서는, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 포함하는 전극 및 이를 이용한 전기적 펜톤 반응 시스템에 대하여 설명한다.



[70]

[71] 상기 전극은, 도전성 기판과 상기 도전성 기판이 적어도 일면을 도포하며, 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매를 포함하는 촉매층을 포함한다. 상기 도전성 기판과 상기 촉매층 사이에는 촉매층과 도전성 기판 사이의 접착력을 향상시키기 위한 바인더층이 형성된다.

[72] 기판은 전기화학반응에서 통상적으로 사용되는 종류의 도전성물질 일 수 있다. 예를 들어, 그래파이트 또는 구리, 알루미늄 등과 같은 금속이 사용될 수 있다.

[73] 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는 상술한 바와 같이,  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자를 포함한다. 촉매층은 이러한 촉매가 바인더에 의해 직접 상기 기판의 일면 또는 양면에 코팅될 수 있다.

[74] 다른 예로서, 보다 안정적으로 효율적인 전극 구성을 위해, 상기 촉매층은 상기 촉매가 담지된 담지체로 이루어질 수 있다. 이때, 담지체는 기판의 적어도 일면에 형성될 수 있으며, 바람직하게는, 기판의 양면에 코팅될 수 있다.

[75] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 담지체는 탄소(C),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SiO}_2$  중 어느 하나이고, 담지체 100중량부 대비 상기 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는 0.01 내지 50중량부를 포함할 수 있다.

[76] 촉매가 담지된 담지체는 함침법(impregnation method)를 이용하여 기판에 코팅될 수 있다. 이때,  $\text{OH}^-$  생성반응 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한 난분해성 유기물들의 분해반응의 효율성 증진 및  $\text{OH}^\cdot$ 의 촉매 표면의  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기로 원활한 이동을 위하여 코팅되는 촉매의 함량을 조절할 수 있다.

[77] 촉매층을 기판에 코팅 시, 바인더(binder)를 사용하여 촉매와 기판 사이의 접착력을 향상시킬 수 있다. 따라서 기판과 촉매층 사이에는 바인더로 이루어진 접착층이 형성된다. 이때, 바인더는 불용성 고분자일 수 있고, 바람직하게는, 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)일 수 있다.

[78] 바인더는, 촉매층과 기판의 코팅 접착력을 향상시킬 수 있는 것으로, 불용성 특성을 가질 경우, 전기적 펜톤 반응을 반복하여 수행하여도 바인더가 수용액에 녹지 않아 촉매의 박리현상을 방지할 수 있다. 즉, 촉매의 박리를 억제하여 전기적 펜톤 반응 시스템용 전극의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[79] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매층(160)을 포함하는 전기적 펜톤(electro-Fenton) 반응 시스템(100)을 나타내는 개략도이다.

[80] 전기적 펜톤 반응 시스템(100)은 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매층(160), 촉매층(160)이 코팅되지 않은 양극(130), 촉매층(160)이 코팅되는 음극(140) 및 전해질 수용액(120)을 포함할 수 있다.

[81] 양극(130) 및 음극(140)은 전원에 의하여 연결될 수 있으며, 양극(130) 및 음극(140)은 도전성 물질로 이루어질 수 있다. 이때 도전성 물질은 그래파이트일 수 있다.

[82] 음극(140)의 적어도 일면에는 촉매층(160)이 코팅될 수 있으며, 촉매층(160)은 상술한 본 발명의 실시예에 따른,  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화철 결정입자를 포함하는

촉매일 수 있다.

[83] 본 발명에서 제안된 전이금속 산화물 결정입자를 포함하는 촉매층(160)이 코팅되지 않은 양극(130)를 사용하여  $H_2O$  산화에 의한 풍부한  $\cdot OH$  종들을 생성시킨다.

[84] 또한, 본 발명에서 제안된 전이금속 산화물 결정입자를 포함하는 촉매층(160)이 코팅된 음극(140)를 사용하여, 전이금속 산화물 촉매 표면에 포함된 금속종( $M^{\delta+}$ )들에 의한 즉각적인  $H_2O_2$  촉매분해를 구현한다. 이로 인하여, 특정한 반응조건에서 불균일 촉매반응(heterogeneous catalysis)에 기반한  $H_2O_2$  촉매분해에 의한  $\cdot OH$  종들의 생성속도가 추가적으로 증대된다.

[85] 이때,  $H_2O$ 의 산화 및  $H_2O_2$  촉매분해에 의하여 형성된  $\cdot OH$  종들의 생성속도가 빨라 질수록  $\cdot OH$  종들이 음극(140)에 코팅된 촉매층(160) 표면에 존재하는  $SO_4^{2-}$  기능기와의 이동속도가 증가하고,  $\cdot OH$  및  $SO_4^{2-}$  사이의 라디칼 전환반응에 의하여  $SO_4^{\cdot-}$  종들을 촉매표면에 형성시키는 속도가 증가하게 된다. 즉, 불균일 촉매반응(heterogeneous catalysis)에 기반한  $SO_4^{\cdot-}$  종들에 의한 유기 물질의 고효율 분해가 가능하다.

[86] 다음으로, 전해질 수용액(120)은 전기적 펜톤 반응에 사용되는 수용액으로,  $10^{-4}$  내지  $10$  mol/L의 농도를 가지는  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4F$ ,  $KF$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ ,  $NaF$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$ 들 중 어느 하나 또는 그 조합을 선택적으로 사용될 수 있다.

[87] 이하에는, 전기적 펜톤 반응 시스템(100)에서 일어나는 촉매반응을 통해 유기 물질이 분해되는 과정에 대하여 설명한다. 전기적 펜톤 반응 시스템(100)에서 일어나는 반응을 하기의 반응식 (3) 내지 (10)로 정리하였다.

[88] 반응식(3):  $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

[89] 반응식(4):  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

[90] 반응식(5):  $M^{(\delta+1)+} + e^- \rightarrow M^{\delta+}$

[91] 반응식(6):  $M^{\delta+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(\delta+1)+} + OH^- + \cdot OH$

[92] 반응식(7):  $H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ + e^-$

[93] 반응식(8):  $SO_4^{2-} + \cdot OH + H^+ \rightarrow SO_4^{\cdot-} + H_2O$

[94] 반응식(9):  $SO_4^{2-} + \cdot OH \rightarrow SO_4^{\cdot-} + OH^-$

[95] 반응식(10):  $SO_4^{\cdot-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$

[96] 먼저, 양극(130)에서 외부전원에 의한 산화반응으로 물이 산소( $O_2$ )와 수소이온( $H^+$ )으로 분해된다. 그리고, 이때 형성된 산소( $O_2$ )와 수소이온( $H^+$ )은 음극(140)에서 환원 반응하여 과산화수소( $H_2O_2$ )를 형성하게 된다. 생성된 과산화수소수는 전이금속 산화물 결정 입자에 포함된 금속종( $M^{\delta+}$ )과 반응하여 산화수( $\delta+1$ )가 금속종( $M^{(\delta+1)+}$ ) 및  $\cdot OH$ 을 형성하고, 산화수( $\delta+1$ )가 금속( $M^{(\delta+1)+}$ )은 전자( $e^-$ )에 의하여 환원되어 금속종( $M^{\delta+}$ )을 회복한다.

[97] 이는 종래의 금속종( $M^{\delta+}$ )과 과산화수소( $H_2O_2$ )의 반응 시 형성되는 산화수( $\delta+1$ )가 금속종( $M^{(\delta+1)+}$ )의 금속종( $M^{\delta+}$ )으로의 회복문제를 해결하고, 물의 전기분해로 인한 산소( $O_2$ )의 공급으로 지속적인 과산화수소수( $H_2O_2$ )의 공급이

가능하다.

- [98] 또한, 양극(130)에서  $H_2O$ 의 산화에 의한  $\cdot OH$ 의 지속적인 공급 또한 가능하다. 즉, 양극(130)에서 일어나는  $H_2O$  산화 및 음극(140)에서 일어나는  $H_2O_2$  촉매 분해는  $\cdot OH$ 의 생성율을 증가시키고, 생성된  $\cdot OH$ 가 음극 표면에 코팅된 촉매층(160) 표면의  $SO_4^{2-}$  기능기와 상호 작용하여  $SO_4^{\cdot -}$  표면종을 형성시킨다.
- [99] 이때, 코팅된 촉매층(160) 표면의  $SO_4^{2-}$  기능기가 풍부할 수록  $SO_4^{\cdot -}$  표면종의 생성율이 증대되고, 따라서  $SO_4^{\cdot -}$ 에 의한 유기 물질의 분해반응의 성능을 향상시킬 수 있다. 유기물의 분해에 사용되지 않는  $SO_4^{\cdot -}$ 의 경우, 전자( $e^-$ )에 의하여 환원되어  $SO_4^{2-}$  기능기로 회복되고, 추후 지속적으로  $SO_4^{\cdot -}$  표면종의 형성에 사용될 수 있다.
- [100] 또한, 상기의 반응을 통해 생성되는  $SO_4^{\cdot -}$ 은 난분해성 또는 독성의 유기물질을 분해할 수 있다. 유기물질은 폐놀을 기반으로 한 독성물질, 발암물질 및 돌연변이성 물질일 수 있다. 구체적으로는, 단일고리형(monocyclic) 또는 다중고리형(polycyclic) 방향족(aromatics)물질의 탄소들 중 적어도 하나가 산소(O), 질소(N) 또는 황(S)으로 치환된 구조를 주사슬(backbone)로 가지되, 알케인(alkane), 알켄(alkene), 알카인(alkyne), 아민(amine), 아마이드 (amide), 니트로 (nitro), 알코올(alcohol), 에터(ether), 할라이드(halide), 싸이올(thiol), 알데히드(aldehyde), 케톤(ketone), 에스터(ester), 카르복실산(carboxylic acid) 등의 다양한 작용기 또는 그들의 유도체를 포함하는 물질일 수 있다.
- [101] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 촉매의 반응이 일어나는 전해질 수용액의 pH는 5 내지 10이고, 전기적 펄스 반응은 2W이하의 전력에서 수행될 수 있다. 전기적 펄스 반응의 전해질 수용액(120) 내부의 음극(140)에 코팅된 촉매표면에서  $SO_4^{\cdot -}$  생성이 일어나고,  $SO_4^{\cdot -}$ 에 의한 유기 물질의 분해반응이 진행된다. 이때, 전해질 수용액(120)의 pH가 산성(pH<5) 또는 염기성(pH>10)이거나 외부의 전력이 2W 초과일 경우, 음극(140)에 코팅된 촉매층(160)에서 전이금속 산화물 결정입자 또는  $SO_4^{2-}$  기능기의 박리가 일어날 수 있다.
- [102] 박리에 의한 단일계(homogeneous)의 산화가 2가 이하의 금속종( $M^{0+}$ ) 및  $SO_4^{2-}$  기능기가 전해질 수용액의 pH를 변화시키고,  $\cdot OH$  및  $SO_4^{\cdot -}$  생성반응들의 주요 활성인자가 될 수 있다. 본 박리 현상은 장기간 펄스 반응 진행 시, 전기적 펄스 반응 시스템의 유기 물질 분해 효율 및 내구성을 낮아지게 한다.
- [103] 따라서, 고효율의 지속적인 유기물질 분해를 위하여 전기적 펄스 반응 시스템은 전해질 수용액(120)의 pH가 5 내지 10에서 2W 이하의 전력이 입력될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 전해질 수용액(120)의 pH가 7에서 0.04W 이하의 전력이 입력될 수도 있다.
- [104] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예들을 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 실시예들이 아래의 실시예들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [105] 실시예
- [106] 실시예 1: 산화철 촉매
- [107] 다공성의 결정형 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )을 템플레이트합성법으로 제조하였다. 구체적으로, 20mmol의 옥살산( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 및 20mmol의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  가 포함된 100 mL의 수용액을 용액을 30분 동안 50°C에서 교반 시킨다. 이를 증류수 및 에탄올을 이용하여 여과/세척하고, 70°C에서 건조한 후, 300°C에서 1시간 소성(calcination)하여 산화철 촉매( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )를 제조하였다. 상기의 조건에 따라 제조된 촉매(pristine)를 이하 실시예 1이라 지칭한다.
- [108] 실시예 2: 300 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화철 촉매
- [109] 상기 실시예 1에 의하여 제조된 pristine 촉매를  $\text{N}_2$ 으로 희석(dilution)된 500ppm의  $\text{SO}_2$ /3vol%의  $\text{O}_2$  분위기 및 500mL min<sup>-1</sup>의 유속 하에서 300°C에서 45분간 노출시키고 이후  $\text{N}_2$  분위기 하에서 상온으로 냉각시킨다. 상기의 조건에 따라 제조된 촉매(S300)를 이하 실시예 2이라 지칭한다.
- [110] 실시예 3: 400 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화철 촉매
- [111] 상기 실시예 2에 적용된 온도 조건을 400°C로 변형하는 것을 제외하되, 실시예 2과 동일한 조건으로 제조된 촉매(S400)를 이하 실시예 3이라 지칭한다.
- [112] 실시예 4: 500 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화철 촉매
- [113] 상기 실시예 2에 적용된 온도 조건을 500°C로 변형하는 것을 제외하되, 실시예 2과 동일한 조건으로 제조된 촉매(S500)를 이하 실시예 4이라 지칭한다.
- [114] 실시예 5: 600 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화철 촉매
- [115] 상기 실시예 2에 적용된 온도 조건을 600°C로 변형하는 것을 제외하되, 실시예 2과 동일한 조건으로 제조된 촉매(S600)를 이하 실시예 5이라 지칭한다.
- [116] 실시예 6: 500 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화망간 촉매
- [117] 상기 실시예 1에 적용된 금속 전구체를  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 변형하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 제조 후, 실시예 4와 동일한 조건에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 촉매(Mn)를 이하 실시예 6이라 지칭한다.
- [118] 실시예 7: 500 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화코발트 촉매
- [119] 상기 실시예 1에 적용된 금속 전구체를  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 로 변형하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 제조 후, 실시예 4와 동일한 조건에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 촉매(Co)를 이하 실시예 7이라 지칭한다.
- [120] 실시예 8: 500 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화니켈 촉매
- [121] 상기 실시예 1에 적용된 금속 전구체를  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 로 변형하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 제조 후, 실시예 4와 동일한 조건에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 촉매(Ni)를 이하 실시예 8이라 지칭한다.
- [122] 실시예 9: 500 °C에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 산화구리 촉매
- [123] 상기 실시예 1에 적용된 금속 전구체를  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 로 변형하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 제조 후, 실시예 4와 동일한 조건에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 촉매(Cu)를 이하 실시예 9라 지칭한다.

- [124] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 따른, 철 산화물 결정입자 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 철 산화물 결정입자들의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.
- [125] 또한, 도 2는 본 발명의 실시예 6 내지 실시예 9에 따른  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자들의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이다.
- [126] 도 1 및 도 2를 참고하면, 전이금속 산화물의 결정입자의 크기가 작고, 다공성 또는 돌기가 형성된 거친 표면을 갖는 것을 확인 할 수 있다. 이와 같은 표면을 가질 경우, 표면적이 증가하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 촉매분해 반응이 빨라지기 때문에  $\cdot\text{OH}$ 들의 형성속도 및  $\cdot\text{OH}$ 종들에 의한 촉매 표면  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기들의  $\text{SO}_4^{2-}$  표면종들로의 전환 속도가 빨라질 수 있다.
- [127] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 철 산화물 결정입자 또는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 철 산화물 결정입자들의 X-선 회절분석법 패턴(XRD pattern)을 나타내는 그래프이고, 도 5는 본 발명의 실시예 6 내지 실시예 9에 따른  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 망간, 코발트, 니켈, 구리 산화물 결정입자들의 X-선 회절분석법 패턴(XRD pattern)을 나타내는 그래프이다.
- [128] 도 4를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3의 pristine, S300, S400 촉매들의 경우, 안정한 사방육면체(rhombohedral)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상 및 정방형(tetragonal)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상이 혼입되어 있고, 실시예 4 내지 실시예 5의 S500, S600 촉매들의 경우, 안정한 사방육면체(rhombohedral)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  상을 가지는 것을 알 수 있다. 이는  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  표면의 기능화가  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$  등의 새로운 벌크상(bulk phase)을 제시하지 않으므로, 촉매의 결정구조에는 큰 영향을 주지 않음을 의미한다.
- [129] 또한, 도 5를 참조하면, 실시예 6 내지 실시예 9의 촉매들의 경우, 사용된 금속 전구체의 산화물들( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 또는 금속 산화물들이  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의하여 변형된 금속 황화물( $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ )들을 가지는 것을 알 수 있다. 모든 촉매들은 다공성의 형상을 보이는데, 이는 촉매들의 BET 표면적 값들( $10\text{--}130\text{ m}^2\text{ g}_{\text{CAT}}^{-1}$ )에 의하여 증명된다.
- [130] 황산화 온도 변화( $300\text{--}600^\circ\text{C}$ )에 따른 전이금속 산화물 촉매의 물성 변화를 관찰하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 5의 촉매들을 다양한 기법으로 분석하였다.
- [131] 실시예 1 내지 실시예 5의 촉매들의 Fe 표면종 분석을 위하여, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectroscopy, XP)를 사용하였고, 그 결과를 도 6(a)에 나타내었다. 모든 촉매들은  $\text{Fe}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{3+}$  표면종들을 가지는데, 실시예 3 내지 실시예 4의 S400 및 S500의 경우, 보다 많은 양의  $\text{Fe}^{2+}$  표면종을 가짐을 알 수 있었다.
- [132] 루이스 산 특징(L)을 띄는 CO가 접근 가능한  $\text{Fe}^{2+}$  표면종( $\text{N}_{\text{CO}}$ )들의 정량 분석을 위하여, 실시예 1 내지 실시예 5의 촉매들을 CO-펄스 화학 흡착을 이용하여 분석하였다.

- [133] X선 광전자 분광법 실험 결과와 마찬가지로, 실시예 3 내지 실시예 4의 S400 및 S500의 경우, 다른 촉매들 대비 보다 많은 양의  $N_{CO}$  값을 제공하였다(S400 및 S500의 경우  $\geq \sim 2.6 \mu\text{mol CO g CAT}^{-1}$ , 다른 경우는  $\leq \sim 1.7 \mu\text{mol CO g CAT}^{-1}$ ).
- [134] 이는 실시예 3 내지 실시예 4의 S400 및 S500이  $H_2O_2$  촉매분해 반응의 효율을 향상시켜 다른 촉매들 대비  $\cdot OH$ 의 생산성을 향상시킬 수 있음을 의미한다.
- [135] 실시예 1 내지 실시예 5이 촉매들의 추가적인 Fe 표면종 분석을 위하여, 푸리에변환형적외분광광도계(Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFT)를 사용하였고,  $50^\circ\text{C}$ 에서 촉매표면들을  $NH_3$ 로 포화시킨 후의 결과들을 도 6(b)에 나타내었다.
- [136] 상기 도 6(a)의 결과와는 대조적으로, 루이스 산 특징(L)을 띄는  $NH_3$ 이 접근 가능한  $Fe^{3+}$  표면종들을 나타내는 피크들 아래의 넓이가 실시예 4의 S500에서 가장 큼을 알 수 있었고, 실시예 3의 S400은 중간 크기 정도의 크기를 보임을 알 수 있었다. 즉, 상기의 분석들을 통하여 실시예 4의 S500 표면이 가장 많은 양의  $Fe^{3+}$  표면종들을 포함하고 있음을 알 수 있었는데, 이는 S500이  $H_2O_2$  촉매분해를 가장 효율적으로 진행시켜 다른 촉매들 대비 가장 큰  $\cdot OH$ 의 생산성 보일 수 있음을 의미한다.
- [137] 실시예 1 내지 실시예 5이 촉매들의 벌크의 황 함량분석을 위하여, X선형광(X-ray fluorescence, XRF)를 사용하였다. 그 결과, S500의 경우, 다른 촉매들 대비 가장 많은 양의 S content를 단위 면적당 포함하고 있음을 알 수 있다(S500의 경우  $\sim 6.1 \mu\text{mol S m}^{-2}$ , 다른 경우는  $\leq \sim 5.3 \mu\text{mol S m}^{-2}$ ).
- [138] 실시예 1 내지 실시예 5이 촉매들의 S 표면종 분석을 위하여, X선 광전자 분광법을 사용하였고, 그 결과를 도 6(c)에 나타내었다. 모든 촉매들은  $SO_3^{2-}$  및  $SO_4^{2-}$  표면종들을 가지는데, 실시예 4의 S500의 경우, 가장 많은 양의  $SO_4^{2-}$  표면종을 가짐을 알 수 있었다. 즉, 다른 촉매들 대비 실시예 4의 S500에 존재하는 가장 많은 양의  $SO_4^{2-}$  표면종이 역시 가장 풍부한 양의  $\cdot OH$ 로부터의 라디칼 전환에 의하여 가장 많은 양의  $SO_4^{2-}$  표면종으로 전이될 가능성이 매우 큼을 의미한다. 즉, 실시예 4의 S500이 가장 큰 난분해성 유기물 분해효율을 보여줄 수 있음을 의미한다.
- [139] 이하에서는 도 7 내지 도 10를 참조하여 상기 실시예 1 내지 실시예 9의 촉매들을 이용한 전기적 펜톤 시스템의 성능에 대하여 설명한다.
- [140] 실험예 1: 페놀(phenol) 분해실험
- [141] 실시예 1 내지 실시예 5를 촉매로, 전극은 그래파이트(graphite) 전극, 유기 물질은 페놀(phenol,  $C_6H_5OH$ ), 그리고  $Na_2SO_4$  전해질 수용액을 사용하여 전기적 펜톤 반응 실험을 수행한다. 촉매 0.2g을 전극의 일면 코팅시킬 때, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF)를 사용한다. 페놀 0.1mmol( $N_{PHENOL,0}$ ) 및  $Na_2SO_4$  0.2mol이 용해된 100mL 수용액을 반응용액으로 사용한다. 전기적 펜톤 반응 실험은 pH 5 내지 7에서 0.04W 전력으로 수행한다.

- [142] 상기의 실험시 얻어지는 페놀의 전환율을 통하여 얻어진 유사1차반응 피팅 그래프(pseudo-1<sup>st</sup>-order kinetic fitting,  $-\ln(C_{\text{PHENOL}}/C_{\text{PHENOL},0})$  VS. time)의 기울기는 페놀이 분해되는 반응의 속도상수( $k_{\text{APP}}$ ,  $\text{min}^{-1}$ )와 같다.
- [143] 각 촉매의  $k_{\text{APP}}$ 에  $N_{\text{PHENOL},0}$ (0.1mmol)을 곱하고, 이를 사용되는 촉매의 양(0.2g)으로 나누어 초기페놀분해반응 속도( $-r_{\text{PHENOL},0}$ ,  $\mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{min}^{-1}$ )를 계산하였고, 이를 도 7에 나타내었다.
- [144] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 촉매들의 물성 분석에서 예측되어진 바와 같이, 황산화 처리된 실시예 2 내지 실시예 5가 처리되지 않은 실시예 1에 비해 상대적으로 우수한 특성을 나타내었다. 특히 실시예 4의 S500의 촉매가  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화되지 않은 실시예 1의 pristine 및 다른  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 촉매들(S300, S400, S600) 대비 향상된  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값을 보임을 알 수 있었다. 이 결과는  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 촉매가  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화되지 않은 전이금속 산화물 촉매 대비 향상된 난분해성 유기물 분해능을 보일 수 있음을 의미한다.
- [145] 실험예 2: scavenging agent를 포함한 페놀(phenol) 분해실험
- [146] 실시예 1 내지 실시예 5를 촉매로, 실험예 1과 동일한 조건에서 반응들을 수행하되, 반응 도중 형성되는  $\cdot\text{OH}$  및  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 들을 퀀칭할 수 있는 iso-propyl alcohol(IPA)을 과량 첨가 후 반응을 진행하였고, 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [147] 각 반응 진행 시 첨가되는 IPA의 양은 1) 전력 존재 하에서 발생하는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 2배량과 실시예 1 내지 실시예 5의 촉매들에 존재하는 벌크 황의 함량(bulk S content)를 더하여 도출하였다. IPA 첨가 후 진행된 실험예 2의 모든 촉매들의  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값들이 실험예 1 대비 매우 작아짐을 알 수 있었다. 이는 페놀의 분해가 전기적 펜톤 반응시 발생하는  $\cdot\text{OH}$  또는  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 에 의하여 진행됨을 의미한다.
- [148] 실험예 3: 전력 부재 하의 페놀(phenol) 흡착실험
- [149] 과량의 IPA를 첨가한 후 진행한 실험예 2의  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값들이 0이 아닌 이유를 규명하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 5를 촉매로, 각각의 촉매 표면에 페놀이 흡착되는 양을 규명할 수 있는 실험예 3을 진행하였다.
- [150] 실험예 3의 경우, 전력 부재 하에서 진행하는 것을 제외하고 실험예 1과 동일한 조건에서 반응들을 수행하였고, 그 결과를 도 7에 도시하였다.
- [151] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5의 pristine, S300, S600의 경우,  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값들이 실험예 2 및 실험예 3에서 거의 동일하였다. 이는 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5의 pristine, S300, S600이 radical quencher인 IPA의 존재 하에서 페놀을 흡착만 하고, 이를 분해할 수 없음을 의미한다.
- [152] 실시예 4, 실시예 5의 S400, S500의 경우, 라디칼 소광제가 첨가된 실험예 2의  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값들이 페놀의 흡착량과 관련된 실험예 3의  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값들에 비하여 보다 큰 것으로 관찰되었다. 이는 과량의 IPA 존재 하에도 불구하고, S400 및 S500들이 다른 촉매들 대비 많은 양의  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기를 포함하므로, 지속적인  $\text{H}_2\text{O}_2$  생산이 가능한 전기적 펜톤 반응 조건 하에서  $\cdot\text{OH}$  및  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 를 계속 생성하여 나타난 결과로 보인다. 하지만, S400 및 S500들의 실험예

결과들은  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기를 포함하는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매들에서 진행되는 페놀의 분해가  $\cdot\text{OH}$  또는  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 에 의하여 일어난다는 주장을 반박하지 않는다.

[153] 실험예 4: 불균일 촉매반응(heterogeneous catalysis) 기반 페놀(phenol) 분해

[154]  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기를 포함하는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매들에서 진행되는 페놀의 분해가 촉매 표면의  $\cdot\text{OH}$  또는  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 에 의하여 진행됨을 검증하기 위하여, 실시예 1 내지 실시예 5를 촉매로, 상기 실험예 1과 동일한 조건으로 실험예 4를 수행하였다.

[155] 이때, 1시간 동안 상기 실험예 1과 동일하게 수행한 후, 실시예 1 내지 실시예 5의 음극을 촉매가 없는 음극으로 교체하고 반응 수용액을 필터링한 후 다시 실험을 수행한다. 본 방법으로 시간에 따른 페놀이 분해되는 양을 모니터링하여 도 8에 도시하였다.

[156] 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 시간에 따라 분해되는 페놀의 양을 나타내는 그래프이다. 도 8을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 5의 음극들의 1시간 경과 후 페놀이 분해되는 양이 각각  $180 \pm 10 \mu\text{M}$ ,  $170 \pm 5 \mu\text{M}$ ,  $180 \pm 15 \mu\text{M}$ ,  $175 \pm 15 \mu\text{M}$ ,  $180 \pm 10 \mu\text{M}$ 으로 관찰된다. 이 값들은 구체적으로 전이금속 산화물 촉매를 음극에 코팅하지 않고 진행한 반응에서 관찰되는 페놀의 분해량인  $175 \pm 5 \mu\text{M}$ 과 비슷하다. 이는  $\cdot\text{OH}$  또는  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  생성의 주된 반응이 전극에 코팅되어 박리되지 않은 전이금속 산화물에 포함된  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{SO}_4^{2-}$  의한 불균일촉매반응(heterogeneous catalysis)을 바탕으로 일어남을 의미한다.

[157] 실험예 5: 촉매 내구성 테스트 및  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한 페놀(phenol) 분해 검증

[158] 촉매의 내구성 검증 및  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기를 포함하는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매들에서 진행되는 페놀의 주된 분해 경로-구체적으로, 1)촉매 표면  $\text{Fe}^{2+}$ 에 의한  $\cdot\text{OH}$ 의 생성에 의한 페놀 분해 또는 2)촉매 표면  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기의 활성화에 의한  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  표면종에 의한 페놀 분해-를 규명하기 위하여, 실험예 1에서 가장 큰 페놀 분해 성능을 보이는 실시예 3 내지 실시예 4의 S400 및 S500을 촉매로, 상기 실험예 1과 동일한 조건으로 실험예 5를 수행하였다.

[159] 각 반응 사이클 이후의 촉매는 세척/건조/축적하여 다음 반응 사이클에 적용되었다. 실험예 5의 결과를 도 9에 도시하였다. S400의 경우,  $-r_{\text{PHENOL},0}$ 의 값들이 반응 사이클이 증가할수록  $\sim 1.6 \mu\text{mol}_{\text{PHENOL}} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{ min}^{-1}$  서  $\sim 0.4 \mu\text{mol}_{\text{PHENOL}} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 으로 꾸준히 감소됨을 알 수 있었다.

[160] 이와는 대조적으로, S500의 경우,  $-r_{\text{PHENOL},0}$ 의 값들이 첫번째와 두번째 사이클에서  $\sim 1.9 \mu\text{mol}_{\text{PHENOL}} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 이었고, 3<sup>rd</sup> cycle 이후부터  $\sim 1.6 \mu\text{mol}_{\text{PHENOL}} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 으로 유지되었다.

[161] 실험예 5의 결과는 실험예 1의 결과와 마찬가지로, 난분해성 유기물 분해능의 지속적인 개량을 위하여 전이금속 산화물 촉매 표면의 황산화 조건(본 발명에서는 온도)의 바람직한 선택이 중요함을 의미한다.

[162] 이와 동시에 각 사이클 이후 S500 촉매의 표면에 존재하는 CO가 접근 가능한  $\text{Fe}^{2+}$ 의 양( $N_{\text{CO}}$ )을 CO-펄스 화학흡착을 이용하여 정량 분석하였다. 반응 사이클 증가 시 관찰되는 S500의  $-r_{\text{PHENOL},0}$  추세와는 달리,  $N_{\text{CO}}$  추세의 경우 반응 사이클



증가 시 그 값이 지속적으로 감소됨을 알 수 있었다 (1사이클전  $\sim 2.6 \mu\text{mol CO g CAT}^{-1}$  → 4사이클전  $\sim 0.2 \mu\text{mol CO g CAT}^{-1}$ ). 이는  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기를 포함하는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  촉매의 주요한 페놀 분해 반응 경로가 '촉매 표면의  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한  $\cdot\text{OH}$ 의 생성에 기반한 페놀 분해'가 아닌, '촉매 표면의  $\text{SO}_4^{2-}$  표면중에 기반한 페놀 분해'임을 의미한다.

- [163] 실험예 6:  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물들의 페놀(phenol) 분해 적응성(adaptability) 검증
- [164]  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기를 포함하는 전이금속 산화물 촉매들의 난분해성 유기물 분해의 적응성(adaptability)을 증명하기 위하여, 실시예 6 내지 실시예 9의 Mn, Co, Ni, Cu 촉매로, 상기 실험예 1과 동일한 조건으로 실험예 6을 수행하였고, 그 결과를 실시예 4의 S500을 포함하여 도 10에 나타내었다.
- [165] 실시예 6 내지 실시예 9의 촉매들의 경우, 실시예 4( $-r_{\text{PHENOL},0}$ :  $\sim 1.8 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )와 유사한 범위의  $-r_{\text{PHENOL},0}$  값들( $\sim 1.5 \sim 2.3 \mu\text{mol PHENOL g CAT}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )을 보임을 알 수 있었다. 이는 본 발명에서 제시된 1) 촉매제조 방법 및 2) 촉매표면에 존재하는  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의한 페놀(phenol) 분해 방법론이 다양한 금속 산화물 촉매를 써도 가능함을 의미한다.
- [166] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매는 표면이  $\text{SO}_4^{2-}$ 종으로 기능화된 전이금속 산화물 촉매들을 음극에 코팅시키고,  $\cdot\text{OH}$ 로부터의 라디칼 전환 결과 형성된  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  기능기를 전이금속 산화물 촉매표면에 분산시켜 불균일 촉매반응에 기반하여 난분해성 유기물을 분해할 수 있다.
- [167] 이는 난분해성 유기물 분해반응의 효율을 증가시키고, 반응시 산화가 2가 이하의 금속종(금속종( $\text{M}^{3+}$ )) 또는  $\text{SO}_4^{2-}$  기능기의 촉매표면으로부터의 박리현상을 감소시킬 수 있다. 따라서, 상기 촉매를 이용하여 유기 물질을 분해하는 전기적 펜톤 반응 시스템에 있어서 성능 및 수명을 향상시키는 효과가 있다.
- [168] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

### 산업상 이용가능성

- [169] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면이  $\text{SO}_4^{2-}$ 종으로 기능화된 전이금속 산화물 촉매들을 전극에 코팅시켜, 불균일 촉매반응에 기반한 난분해성 유기물을 분해한다는 점에서 산업상 이용이 매우 유용하다고 할 수 있다.
- [170] 또한, 본 발명은 지속적인  $\cdot\text{OH}$  생성을 유도하고, 생성되는  $\cdot\text{OH}$ 가 라디칼 상호변환을 통하여 금속산화물 촉매 표면에 존재하는  $\text{SO}_4^{2-}$ 종을  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 종으로

변화시키는 기존에 보고되지 않은 새로운 라디칼 형성 경로를 제공한다는 점에서 산업상 이용이 매우 유용하다고 할 수 있다.

- [171] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하여, 난분해성 유기물질 분해 도중 일어나는 결정입자의 박리현상을 감소시킬 수 있고, 난분해성 유기물 분해의 속도를 여러 번의 촉매사용 동안 유지시킬 수 있으므로, 반응 시스템에 있어서 성능 및 수명을 향상시킨다는 점에서 산업상 이용이 매우 유용하다고 할 수 있다.

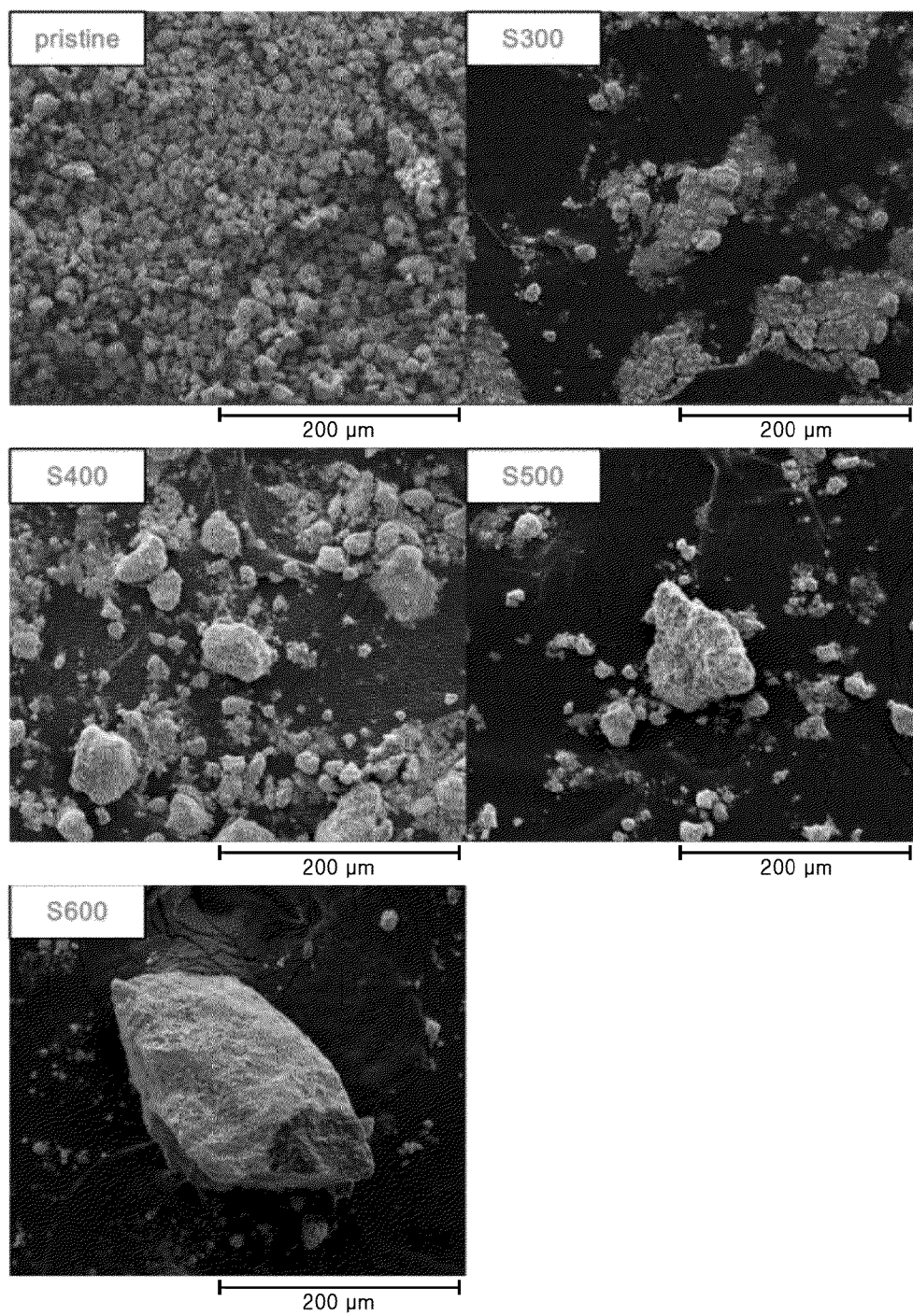
## 청구범위

- [청구항 1]  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화된 전이금속 산화물 결정입자를 적어도 한 종 이상 포함하는,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 전이금속 산화물 결정입자는 다공성 구조인,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 전이금속 산화물 결정입자는 직경이 0.1 nm 내지 500  $\mu\text{m}$ 인,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 산화물 또는 하나 이상이 조합된 산화물들로 이루어진,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
전이금속 산화물 결정입자의 불균일 촉매반응에 의하여  $\cdot\text{OH}$ 종이 형성되는 것인,  
전기적 펜톤 시스템용 촉매.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,  
상기  $\cdot\text{OH}$ 종은 전이금속 산화물 결정입자 표면에 기능화된  $\text{SO}_4^{2-}$ 종을  $\text{SO}_4^-$ 종으로 전환시키고,  
상기  $\text{SO}_4^-$ 종에 의하여 난분해성 유기물이 분해되는 것인,  
전기적 펜톤 시스템용 촉매.
- [청구항 7] 전이금속 산화물을 준비하는 단계; 및  
상기 전이금속 산화물을 황산화 처리하여 표면을  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 기능화시키는 단계;를 포함하는,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,  
상기 황산화 처리는  $\text{SO}_2$  및  $\text{O}_2$ 를 포함하는 반응기체에 의해 수행되고,  
상기 반응기체에서  $\text{SO}_2$  및  $\text{O}_2$ 의 농도는 각각 10ppm 내지 10<sup>5</sup>ppm 범위를 가지는,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매의 제조 방법.

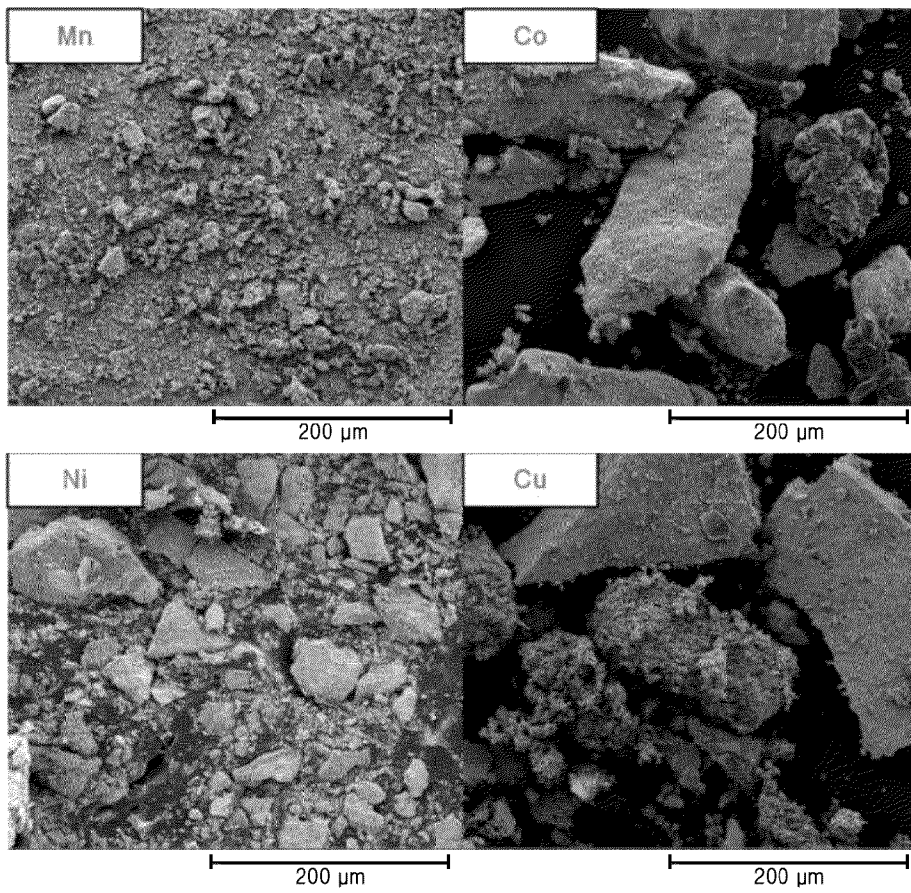
- [청구항 9] 제8항에 있어서,  
 상기 반응기체의 유속(flow rate)은  $10^{-5} \text{ mL min}^{-1}$  내지  $10^5 \text{ mL min}^{-1}$ 이고,  
 상기 반응기체의 압력은  $10^{-5} \text{ bar}$  내지  $10^5 \text{ bar}$ 인,  
 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매의 제조 방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,  
 상기 황산화 처리는  $200^\circ\text{C}$  내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 수행되는 (실제 실험한 온도는  $300$  내지  $600$  임)  
 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매의 제조 방법.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,  
 상기 전이금속은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 산화물 또는 하나 이상이 조합된 산화물들로 이루어진,  
 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매를 포함하는,  
 전기적 펄스 반응 시스템용 전극.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,  
 상기 전극은,  
 도전성 기판;  
 상기 도전성 기판이 적어도 일면을 도포하며, 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매를 포함하는 촉매층; 및  
 상기 도전성 기판과 상기 촉매층 사이에 형성된 바인더층;  
 을 포함하는,  
 전기적 펄스 반응 시스템용 전극.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,  
 상기 촉매층은 상기 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매를 담지하는 담지체로 이루어진,  
 전기적 펄스 반응 시스템용 전극.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,  
 상기 담지체는 탄소(C),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SiO}_2$  중 어느 하나를 포함하는,  
 전기적 펄스 반응 시스템용 전극.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,  
 상기 담지체 100중량부 대비 상기 전기적 펄스 반응 시스템용 촉매는 0.01

- 내지 50중량부를 포함하는,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.
- [청구항 17] 제 14 항에 있어서,  
상기 바인더는 불용성 고분자인,  
전기적 펜톤 반응 시스템용 전극.
- [청구항 18] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 전기적 펜톤 반응 시스템용 촉매;  
상기 촉매를 포함하는 전극; 및  
전해질 수용액을 포함하는,  
전기적 펜톤 반응 시스템.
- [청구항 19] 제 14 항에 있어서,  
상기 전해질 수용액의 pH는 5 내지 10 범위를 가지는,  
전기적 펜톤 반응 시스템.

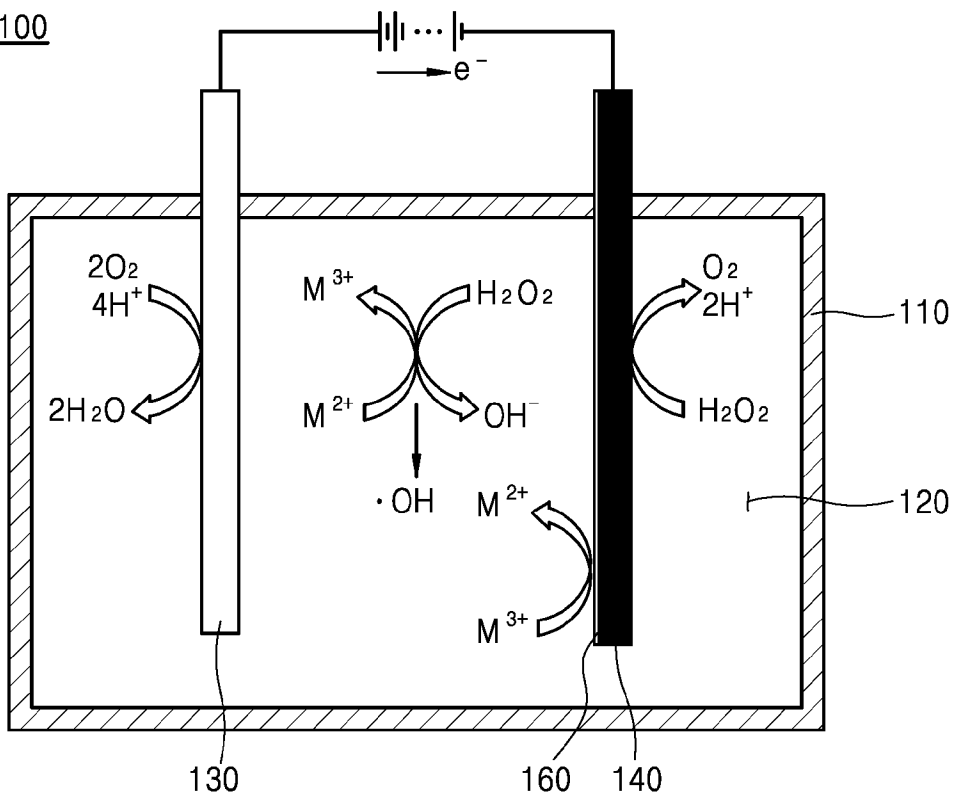
[도 1]



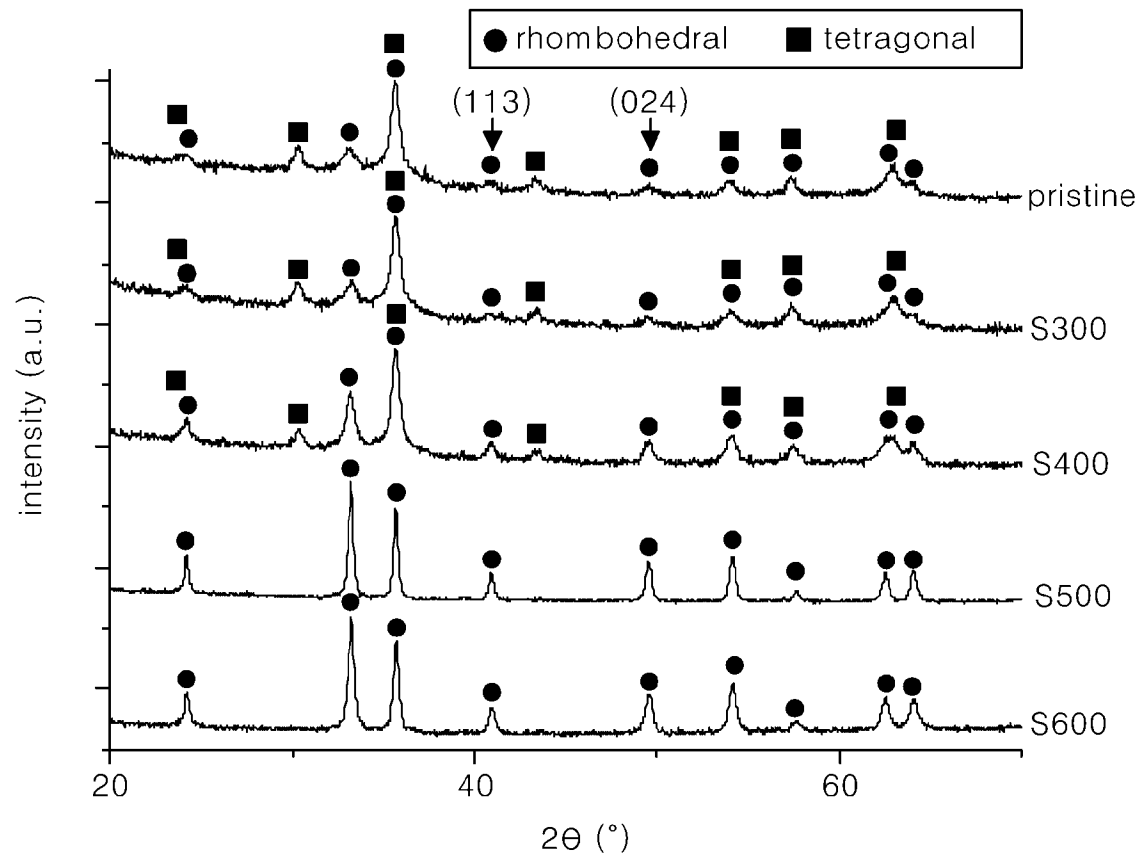
[도2]



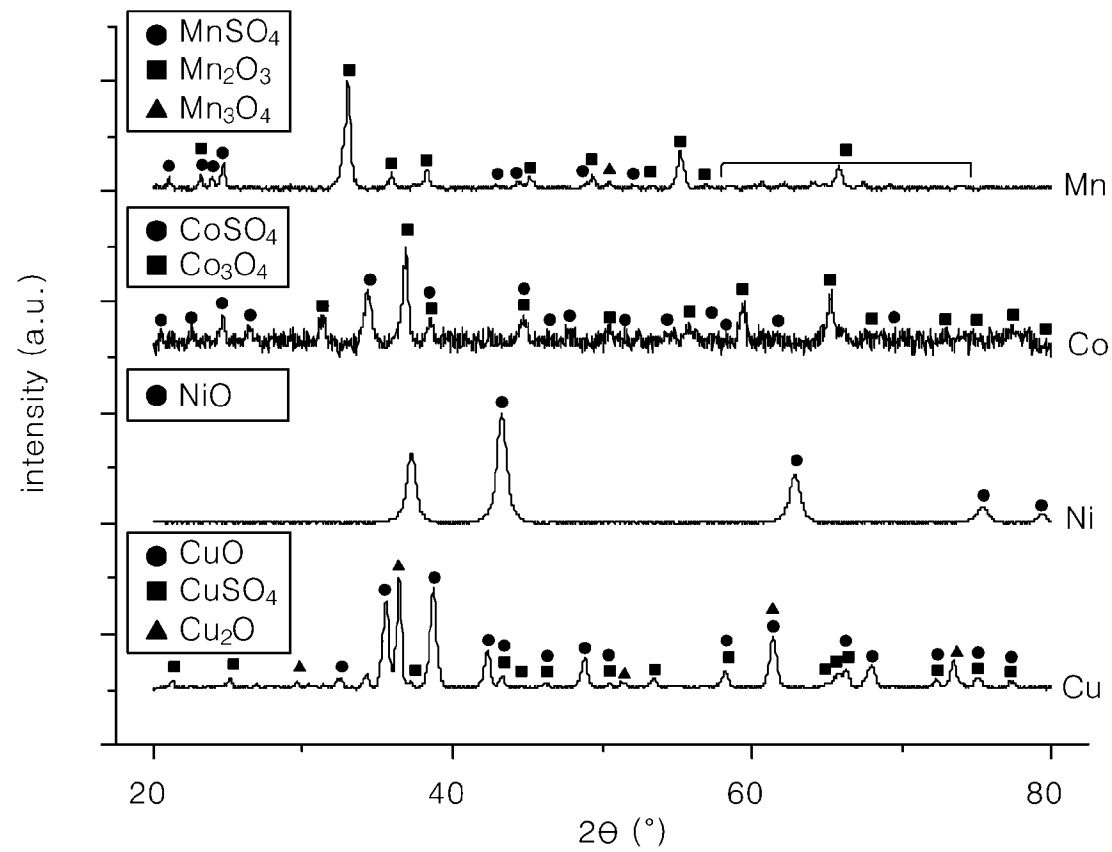
[도3]

100

[도4]

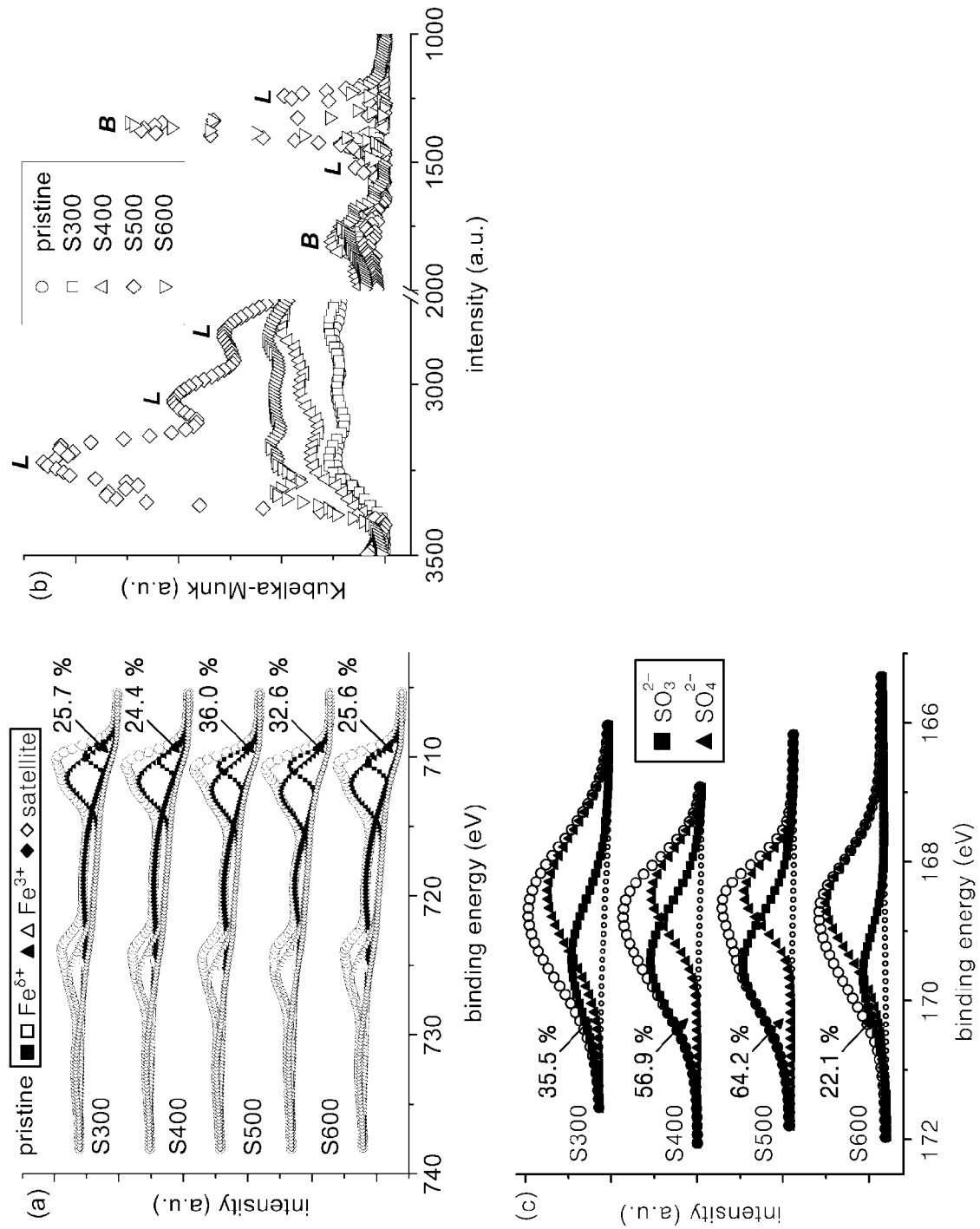


[도5]

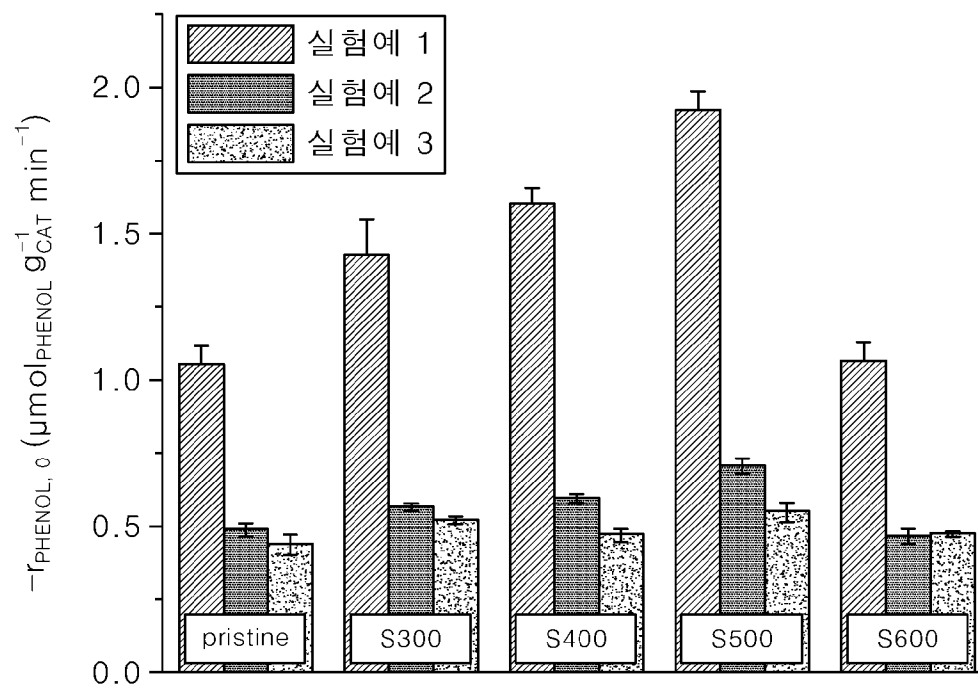




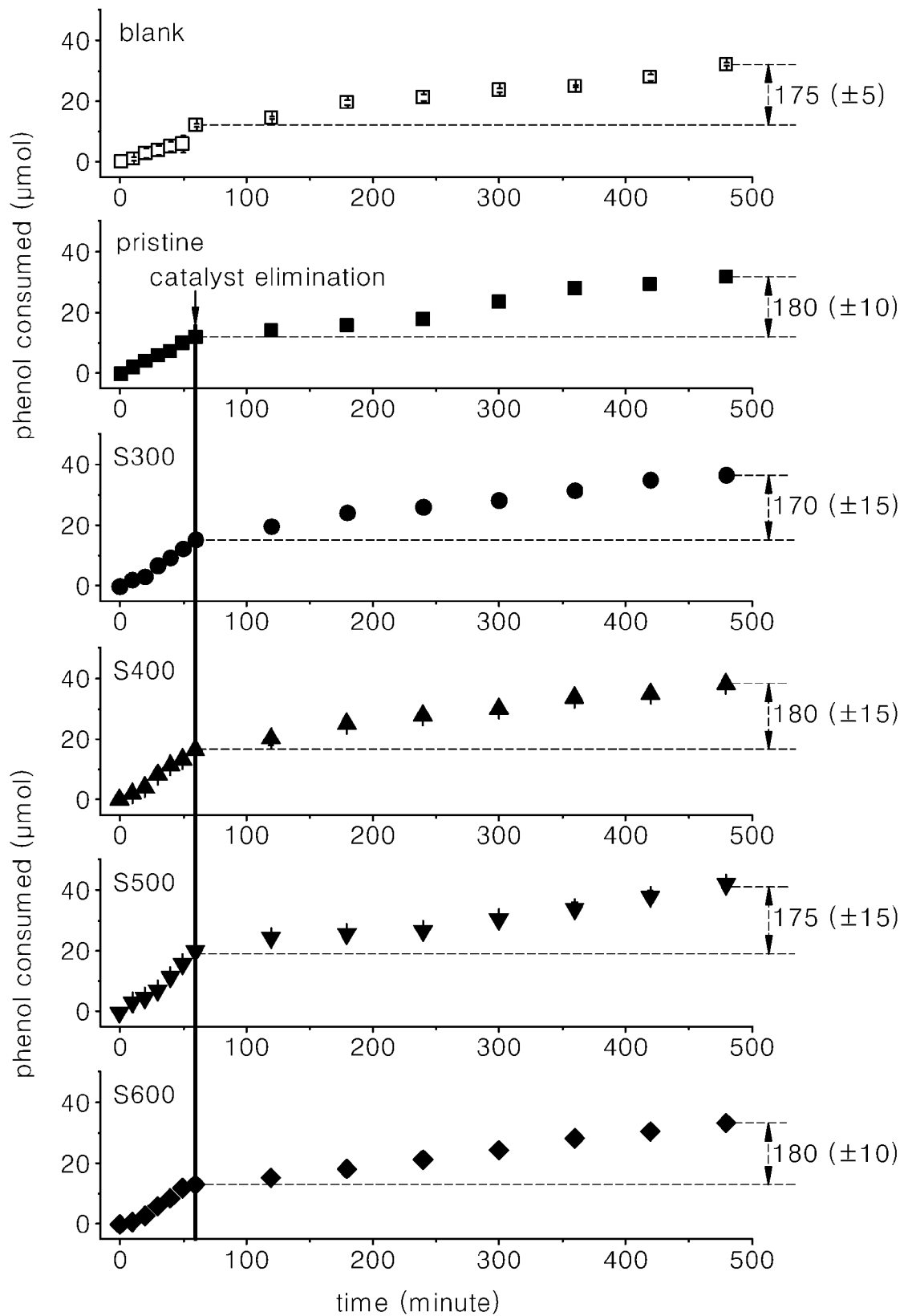
[도6]



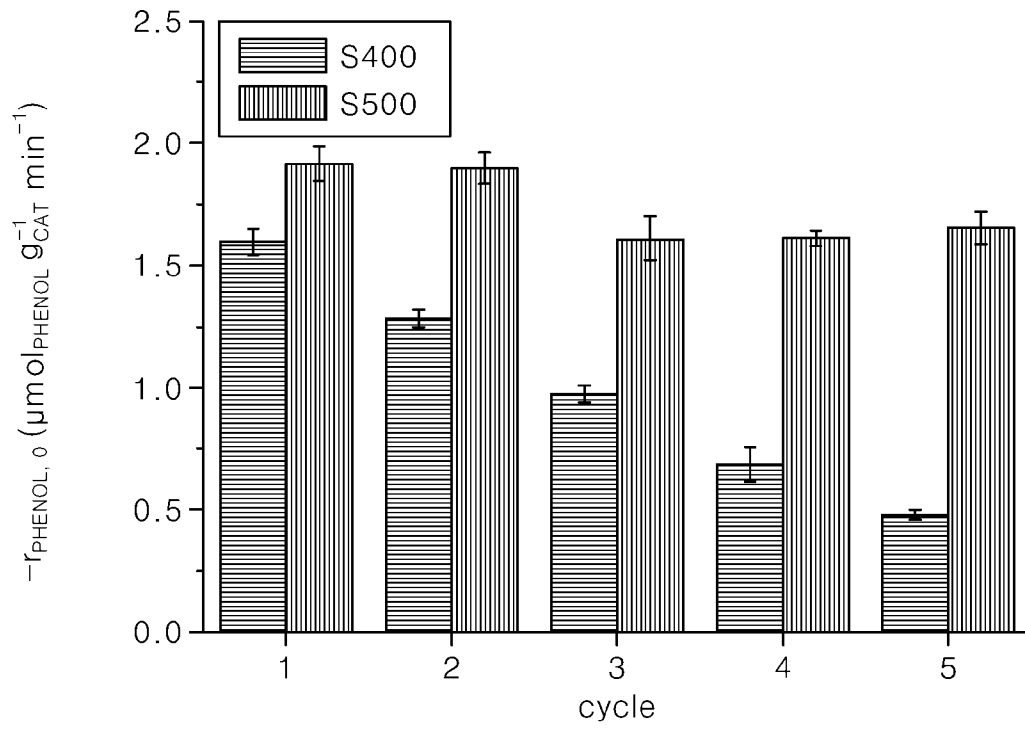
[도7]



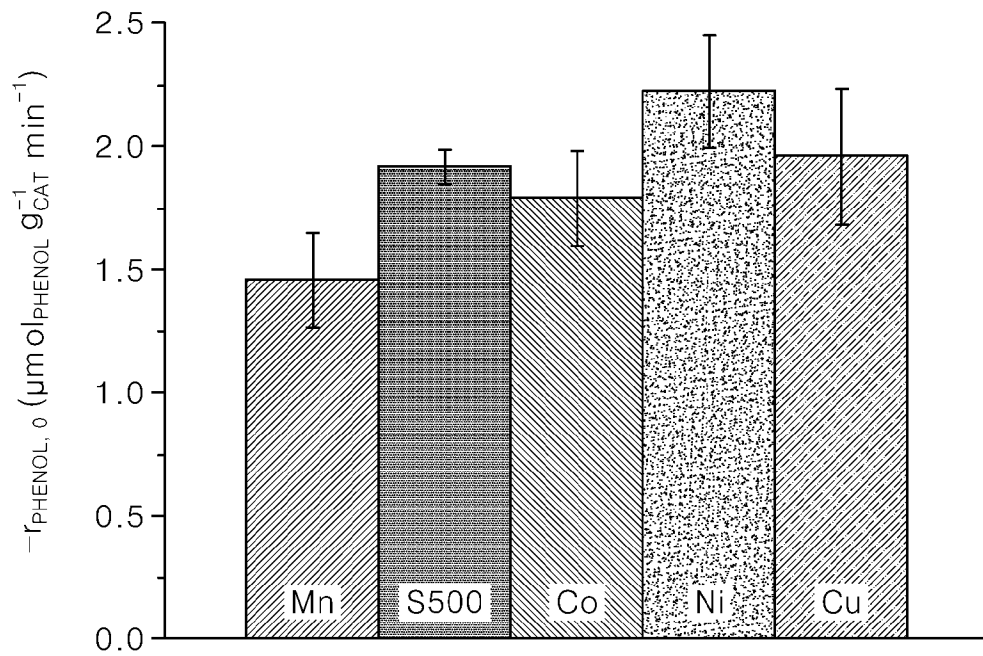
[도8]



[도9]



[도10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/004193

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*B01J 23/745(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, C02F 1/461(2006.01)i, C02F 1/467(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/745; B01J 31/28; C01B 32/184; C02F 1/461; C25B 1/28; H01M 4/96; B01J 37/02; B01J 35/02; C02F 1/467

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: functionalized, electro fenton, catalyst, non-biodegradable organic

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KIM, Jongsik et al. Rational selection of Fe <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>13</sub> over FeVO <sub>4</sub> as a preferred active site on Sb-promoted TiO <sub>2</sub> for catalytic NO <sub>x</sub> reduction with NH <sub>3</sub> . Catalysis Science & Technology. 2018, vol. 8, pages 4774-4787 (20 August 2018)<br>See page 4776.            | 1-19                  |
| A         | CN 107335435 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA)<br>10 November 2017<br>See claims 1-10.                                                                                                                                                                                                                                                | 1-19                  |
| A         | CN 106744828 A (XI'AN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 31 May 2017<br>See claims 1-2.                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1-19                  |
| A         | CN 105110423 A (TONGJI UNIVERSITY) 02 December 2015<br>See the entire document.                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-19                  |
| A         | JP 2017-154081 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 07 September 2017<br>See the entire document.                                                                                                                                                                                                                                                           | 1-19                  |
| PX        | KIM, Jongsik et al. Enhancing the decomposition of refractory contaminants on SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -functionalized iron oxide to accommodate surface SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> generated via radical transfer from •OH. Applied Catalysis B: Environmental. 2019, vol. 252, pages 62-76 (08 April 2019)<br>See abstract and pages 64-65. | 1-19                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 SEPTEMBER 2019 (11.09.2019)

Date of mailing of the international search report

11 SEPTEMBER 2019 (11.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/004193**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| CN 107335435 A                            | 10/11/2017          | None                    |                     |
| CN 106744828 A                            | 31/05/2017          | None                    |                     |
| CN 105110423 A                            | 02/12/2015          | CN 105110423 B          | 24/05/2017          |
| JP 2017-154081 A                          | 07/09/2017          | None                    |                     |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**B01J 23/745(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, C02F 1/461(2006.01)i, C02F 1/467(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/745; B01J 31/28; C01B 32/184; C02F 1/461; C25B 1/28; H01M 4/96; B01J 37/02; B01J 35/02; C02F 1/467

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 기능화(functionalized), 전기적 펜톤(electro fenton), 촉매(catalyst), 난분해성 유기물(non-biodegradable organic)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 관련 청구항 |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | KIM, JONGSIK. 등, "Rational selection of Fe <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>13</sub> over FeVO <sub>4</sub> as a preferred active site on Sb-promoted TiO <sub>2</sub> for catalytic NO <sub>x</sub> reduction with NH <sub>3</sub> ", Catalysis Science & Technology, 2018년, 8권, 페이지 4774-4787(2018.08.20) 페이지 4776 참조.  | 1-19   |
| A     | CN 107335435 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 2017.11.10 청구항 1-10 참조.                                                                                                                                                                                                                                      | 1-19   |
| A     | CN 106744828 A (XI'AN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 2017.05.31 청구항 1-2 참조.                                                                                                                                                                                                                                                      | 1-19   |
| A     | CN 105110423 A (TONGJI UNIVERSITY) 2015.12.02 전체 문헌 참조.                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-19   |
| A     | JP 2017-154081 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2017.09.07 전체 문헌 참조.                                                                                                                                                                                                                                                          | 1-19   |
| PX    | KIM, JONGSIK. 등, "Enhancing the decomposition of refractory contaminants on SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> functionalized iron oxide to accommodate surface SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> generated via radical transfer from ·OH", Applied Catalysis B: Environmental, 2019년, 252권, 페이지 62-76(2019.04.08) 요약 및 페이지 64-65 참조. | 1-19   |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 09월 11일 (11.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 09월 11일 (11.09.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



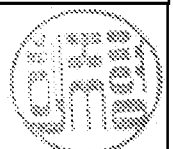
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌         | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------|------------|
| CN 107335435 A        | 2017/11/10 | 없음             |            |
| CN 106744828 A        | 2017/05/31 | 없음             |            |
| CN 105110423 A        | 2015/12/02 | CN 105110423 B | 2017/05/24 |
| JP 2017-154081 A      | 2017/09/07 | 없음             |            |