(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0104050
(43) 공개일자 2020년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/26 (2006.01) *C02F 1/48* (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) *C25D 11/02* (2006.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C25D 11/26 (2013.01)
C02F 1/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0022447
(22) 출원일자 2019년02월26일
심사청구일자 2019년02월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 8층 701호 (송도동, 송도웰카운티2단지)
고은하
인천광역시 남동구 구월로 78, 1동 1006호 (간석동, 극동아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

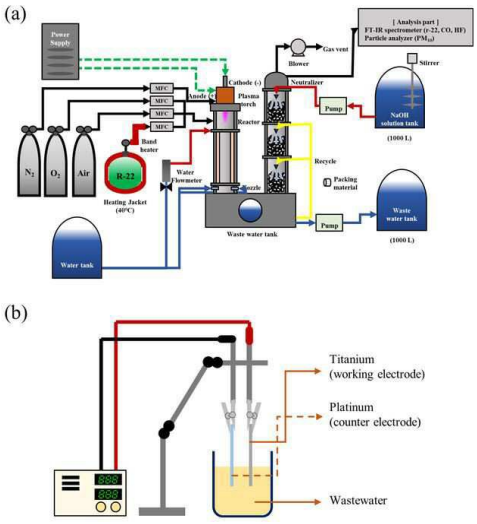
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **폐냉매의 폐액을 이용한 전해질 조성물 및 이를 이용한 나노튜브 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐냉매의 폐액을 이용한 나노튜브 제조 전해질 조성물 및 이를 이용한 나노튜브 제조방법에 관한 것으로, 불소이온, 염소이온 및 질산이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2 나노튜브 분말 제조용 양극산화 전해질 조성물을 제공하여 할로겐 이온이 포함된 전해질보다 TiO_2 나노튜브 분말의 생성량을 증가시켰으며, 균일한 형태의 TiO_2 나노튜브를 생성할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/66 (2013.01)
C25D 11/024 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자
박동화
서울특별시 서초구 명달로1길 51, 102동 201호 (방배동, 방배어울림)

유현석
인천광역시 미추홀구 인주대로504번길 23, 가동 202호 (주안동, 영전연립)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	58587-1
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국기계전기전자시험연구원
연구사업명	특정물질 관리체계 구축사업
연구과제명	특정물질 관리(회수,재활용 및 분해) 체계 구축 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계전기전자시험연구원
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

불소이온, 염소이온 및 질산이온을 포함하는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말 제조용 양극산화 전해질 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 질산이온은 0.002 mM 내지 0.2 mM의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말 제조용 양극산화 전해질 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 모노클로로디플루오로메탄(monochlorodifluoromethane)의 폐냉매를 열 질소 플라즈마 처리를 통해 얻은 폐액인 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말 제조용 양극산화 전해질 조성물.

청구항 4

폐냉매를 열 플라즈마 처리하는 단계;

상기 열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐액을 회수하는 단계;

티타늄 기판을 준비하는 단계;

상기 폐액에 작업전극(working electrode)인 상기 티타늄 기판과 상대전극(counter electrode) 기판을 침지시켜 양극산화하는 단계; 및

상기 양극산화로부터 생성된 TiO_2 나노튜브 분말을 회수하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

폐냉매를 열 플라즈마 처리하는 단계는,

질소가스 주입하에 80A에서 플라즈마 처리하는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐액을 중화하여 pH 10 내지 11을 갖도록 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

양극산화 단계에서 폐액은,

질산이온이 0.002 mM 내지 0.2 mM 의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

양극산화 단계에서 양극산화 반응은,

40 내지 200V의 전압에서 10 내지 60분 처리하는 것을 특징으로 하는, TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐냉매의 폐액을 이용한 나노튜브 제조 전해질 조성물 및 이를 이용한 나노튜브 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 인류가 사용하는 냉매는 그 성분 구성 요소에 따라 1세대 CFC, 2세대 HCFC, 3세대 HFC 그리고 4세대 HFO 등으로 구분된다. 이 중에서 2세대 냉매에 해당하는 R-22 (monochlorodifluoromethane,$CHClF_2$;HCFC-22)는 냉장고, 에어컨 등에 사용되는 냉매로 이미 시중에 널리 이용 중이지만, 사용 후 제대로 처리되지 않은 냉매가 대류권에서 분해되어 오존층 파괴 원인으로 작용하고 있다.

[0003] 이에, 폐냉매를 적절하게 처리하기 위해 열분해 반응기 시스템 구축 및 질소 열 플라즈마 시스템을 구축하여 폐냉매를 처리하고 있으나, 이러한 처리 과정에서 발생하는 불소, 염소 이온 등을 다량 포함하는 폐액에 대해서는 아직 처리방법이 미미한 실정이다.

[0004] 일반적으로 양극산화는 알루미늄, 티타늄, 니오븀, 주석 등과 같은 금속을 산화물로 제조할 수 있는 손쉬운 방법으로 알려져 있다.

[0005] 티타늄을 전기화학적으로 양극산화하여 제조하는 티타늄 나노튜브는 고효율 광촉매, 바이오센서, 염료감응태양전지 등 응용 분야가 광범위하여 연구가 많이 이루어지고 있지만, 티타늄 양극산화 전해액으로 할로겐 이온이 주로 이용되고 있으며, 이러한 전해액을 이용하는 것보다 티타늄 나노튜브의 생산 효율을 증가시키기 위한 연구 또한 필요하다.

[0006] 따라서, 폐냉매의 폐액을 재활용하며, 기존 할로겐 이온을 이용한 양극산화방법보다 TiO_2 나노튜브 생성 효율을 더욱 증가시킬 수 있는 전해질 조성물 및 이를 이용한 TiO_2 나노튜브 제조방법에 관한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 1. 대한민국공개특허 제10-2010-0032841호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 폐냉매 처리 후 생성되는 폐액을 재활용하는 기술을 제공하는 데에 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 TiO_2 나노튜브의 생성 효율을 더욱 증가시키기 위한 전해질 조성물 및 이를 이용한 TiO_2 나노튜브의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 불소이온, 염소이온 및 질산이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2 나노튜브 분말 제조용 양극산화 전해질 조성물을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 폐냉매를 열 플라즈마 처리하는 단계; 상기 열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐액을 회수하는 단계; 티타늄 기판을 준비하는 단계; 상기 폐액에 작업전극(working electrode)인 상기 티타늄 기판과 상대전극(counter electrode) 기판을 침지시켜 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화로부터 생성된 TiO_2 나노튜브 분말을 회수하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에서는 폐냉매 처리 후 생성되는 폐액을 재사용함으로써 환경오염을 줄일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 질산이온이 포함된 전해질 조성물을 양극산화에 이용할 경우 할로겐 이온이 포함된 전해질보다 TiO_2 나노튜브 분말의 생성량을 증가 시켰으며, 균일한 형태의 TiO_2 나노튜브를 생성할 수 있어 경제적이다.

[0014] 또한, 본 발명에 따라 제조된 TiO_2 나노튜브는 광촉매, 바이오센서, 태양전지 등에 활용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 (a) 10kg/h급 폐냉매 열 플라즈마 처리 시스템, (b) 폐액을 재활용하기 위한 2전극 직류형 양극산화 반응 장치를 나타낸 도면이다.

도 2는 (a) 폐냉매 열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐가스의 FT-IR 스펙트럼, (b) 폐냉매 열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐액의 이온크로마토그래피 검출 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 (a) 양극산화 시, 티타늄 기판의 전압에 따른 전류밀도, (b) 양극산화 시, 전압별 전류밀도를 나타낸 도면이다.

도 4는 (a) 각 전압 조건별 양극산화 후 기판 상태, (b) 20V에서 양극산화 시, 형성된 장벽형 구조 SEM 이미지, (c) 40V 이상에서 양극산화 시, 형성된 나노튜브 구조 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 (a) 양극산화 후 폐액의 부유물을 회수 및 세척하여 얻은 백색 분말, (b, c) 백색 분말의 TEM 이미지, (d, e) 백색의 XPS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 (a) 인가전압에 따른 TiO_2 나노튜브 분말의 생성량과 수율, (b) 인가전압에 따라 총 반응시간 동안 반응에 참여한 전하량, (c) 양극산화 반응이 진행되는 동안 측정한 저항-시간 그래프, (d) 80V에서 인가시간에 따른 TiO_2 나노튜브 분말의 생성량을 나타낸 도면이다.

도 7은 (a) pH 별, NO_3 유무별 생성되는 TiO_2 나노튜브 분말의 생성량, (b-e) pH 별, NO_3 유무별 생성되는 TiO_2 나노튜브 분말의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명자들은 폐냉매의 열 플라즈마 분해 후 생성되는 할로겐 이온 및 질산이온이 포함된 폐액을 전해질로 이용하여 양극산화하면 TiO_2 나노튜브 분말이 생성됨을 확인하였으며, 이는 할로겐 이온을 양극산화의 전해질로 이용하는 것보다 TiO_2 나노튜브 분말의 생성 효율을 증가 시킬 수 있으며, 균일한 형태의 TiO_2 나노튜브를 생성할 수 있는 효과가 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0020] 본 발명은 불소이온, 염소이온 및 질산이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2 나노튜브 분말 제조용 양극산화 전해질 조성물을 제공한다.

[0021] 이때, 상기 질산이온은 0.002 mM 내지 0.2 mM의 농도로 포함될 수 있으며, 불소이온은 0.001 mM 내지 1 mM 의 농도로, 염소이온은 0.0013 mM 내지 1.3 mM의 농도로 포함될 수 있으나, 바람직하게 불소이온, 염소이온 및 질산이온은 각각 1, 1.3, 0.2 mM의 농도로 포함될 수 있다.

[0022] 또한, 상기 조성물은 모노클로로디플루오로메탄(monochlorodifluoromethane)의 폐냉매를 열 질소 플라즈마 처리를 통해 얻은 폐액이며, 질산이온(NO_3^-)은 질소플라즈마의 부산물인 NO_x로부터 기인할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 폐냉매를 열 플라즈마 처리하는 단계; 상기 열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐액을 회수하는 단계; 티타늄 기판을 준비하는 단계; 상기 폐액에 작업전극(working electrode)인 상기 티타늄 기판과 상대전극(counter electrode) 기판을 침지시켜 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화로부터 생성된 TiO_2 나노튜브 분말을 회수하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법을 제공한다.

[0024] 이때, 폐냉매를 열 플라즈마 처리하는 단계는 질소가스 주입하에 80A에서 플라즈마 처리하는 것을 특징으로 하며, 질소가스는 45 L/min의 조건으로 주입될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 또한, 열 플라즈마 처리 후 생성되는 폐액을 중화하여 pH 10 내지 11을 갖도록 하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 중화 용액은 NaOH 수용액이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 또한, 상기 양극산화에 사용되는 티타늄 기판은 증류수와 에탄올 용액을 이용하여 초음파 세척하고, 아세톤으로 헹궈낸 후 건조하여 오염물질을 제거하는 전처리를 행할 수도 있다.

[0027] 또한, 양극산화 단계에서 폐액은 상기 질산이온이 0.002 mM 내지 0.2 mM의 농도로 포함될 수 있으며, 불소이온은 0.001 mM 내지 1 mM 의 농도로, 염소이온은 0.0013 mM 내지 1.3 mM 의 농도로 포함될 수 있으나, 바람직하게 불소이온, 염소이온 및 질산이온은 각각 1, 1.3, 0.2 mM의 농도로 포함될 수 있다.

[0028] 또한, 양극산화 단계에서 양극산화 반응은 40 내지 200V의 전압에서 10 내지 60분 처리할 수 있으나, 인가전압에 비례하여 TiO_2 나노튜브의 생성량이 증가하고, 80 - 200V의 고전압일수록 수율이 높게 나타나는 점을 고려하여 바람직하게 80 - 200V의 인가전압에서 양극산화 반응을 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 이때, 상기와 같은 불소이온, 염소이온 및 질산이온의 농도 조건 및 양극산화 처리 조건을 벗어나면 본 발명에 따른 TiO_2 나노튜브 분말이 제대로 형성되지 않거나, 목적 산물의 수율이 현저히 낮아져 경제적이지 못한 문제가 야기될 수 있다.

[0030] 또한, 양극산화로부터 생성된 TiO_2 나노튜브 분말을 회수하는 단계는 TiO_2 나노튜브 분말 부유물이 포함된 폐액을 원심분리한 후 건조하여 회수할 수 있으며, TiO_2 나노튜브 분말이 생성된 티타늄 기판을 분산용액에 침지시킨 후 분산용액을 원심분리하고, 건조하여 회수할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 상기와 같이 TiO_2 나노튜브 분말의 제조방법에 의해 형성된 TiO_2 나노튜브는 평균 직경 20nm 내지 40nm 의 크기를 갖을 수 있으며, 균일한 형태의 TiO_2 나노튜브 분말의 생성량을 증가시킬 수 있어, 폐냉매 열분해장치의 환경에서 비롯된 폐액은 TiO_2 나노튜브 분말 생성을 위한 전해액으로서 최적의 조건을 갖춰 재활용될 수 있을 것이다.

[0033] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0035] **<실시예 1> 폐냉매 열분해**

[0036] 본 발명에 따른 TiO_2 나노튜브 제조는 도 1a와 같이 냉매를 5-10kg/h(2,760 L/h) 규모로 분해하는 질소 열 플라즈마 장치로부터 얻어지는 폐액을 이용하였다. 상기 장치에는 냉매, 공기, 산소가 반응가스로 주입되며, 질소가스는 플라즈마 발생기로써 주입하였다.

[0037] 구체적인 플라즈마 조건 및 주입되는 반응가스의 조건은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0038]

Condition	Plasma power			Plasma gas	Refrigerrant	Reaction gas	
	Input current (A)	Measured voltage (V)	Power (W)	N_2 (L/min)	HCFC-22 (L/min)	Air (L/min)	O_2 (L/min)
1	60	250	15.0	45	46	70	80
2	70	215	15.0	45	46	70	80
3	80	196	15.6	45	46	70	80

표 2

[0039]

Condition	Output gas concentrations						DRE* (%)
	HCFC-22 (ppm)	HF (ppm)	CO (ppm)	CF_4 (ppm)	HCl (ppm)	CO_2 (ppm)	
1	117.4	70.5	209.1	3618.1	128.3	53125.9	99.93
2	16.2	31.3	64.2	3511.7	56.7	39378.9	99.99
3	14.6	13.1	28.4	2225.5	55.4	25689.6	99.99

[0040] (*DRE(Destruction and Removal Efficiency)는 반응가스 제거효율을 나타냄.)

[0041] 상기 표 1과 같이 플라즈마 조건을 60A, 70A, 80A로 달리하여 반응시켰으며, 반응 결과 상기 표 2와 같이 가장 유해하다고 판단되는 HF와 HCl의 생성량, 온실기체인 CF_4와 CO_2 모두 80A에서 가장 낮게 나타났다. 이는 기타 탄소화합물이 되어 단열기 하단에 증착되거나 수분으로 전환되었기 때문인데, 도 2a와 같이 FT-IR 스펙트럼에서 수분은 2600 - 3600cm^{-1}의 범위에서 넓게 뭉툭하게 나타나는데, 80A로 갈수록 높게 나타났다. 따라서 80A를 냉매 질소 열 플라즈마의 최적 조건으로 정하였으며, 상기 조건에서의 폐액을 하기 실험에 사용하였다.

[0042] 상기 폐액은 NaOH 수용액을 18 L/min의 유량으로 살포하여 유해요소를 중화하였다. 중화 후, 그 폐액을 이온 크로마토그래피 성분 분석을 하였으며, 그 결과를 도 2b에 나타내었다. 그 결과, F^-, Cl^-, NO_3^- 농도는 각각 원액 기준 1.95, 4.65, 1.28% 였으며, pH 10-11을 갖음을 확인하였다.

[0043] **<실시예 2> 양극산화**

[0044] 상기 실시예 1에서 얻어진 F^-, Cl^-, NO_3^- 을 포함하는 폐액을 100배 희석하여 양극산화 전해질로 이용하였다. 기판(working electrode)은 티타늄을 이용하였으며, 도 1b와 같이 2전극 직류형 전기화학적 처리에 의해서 양극산화를 수행하였다.

[0045] 상기 양극산화에 사용된 전해질의 종류에 따른 몰농도 및 전기적 조건은 하기 표 3, 4에 나타내었다.

표 3

[0046]

이온	폐액 원액 기준양(%)	양극산화에 사용된 양(%)	양극산화에 사용된 몰농도(M)
F^-	1.95	0.0195	0.00103
Cl^-	4.65	0.0465	0.00127
NO_3^-	1.28	0.0128	0.00021

표 4

[0047]

시험절차 (Test procedure)	희석비 (Dilution ratio)	전기적 조건 (Electrical condition)	
준시험(quasi test)	1:100	0-200 V	0.1 V/sec
양극산화		20 V	15 min
		40 V	
		60 V	
		80 V	
		120 V	
		160 V	
		200 V	

[0049] **<실험예 1> TiO_2 나노튜브 제조**

[0050] 상기 실시예 2의 조건으로 준 테스트(Quasi test)를 수행한 결과, 도 3a와 같이 전압이 증가함에 따라 전류밀도 값이 증가하며 금속 기판의 에칭 프로파일이 나타났다. 이를 정전압으로 15분간 양극산화를 수행한 결과, 전압별로 전류밀도가 크게 감소했다가 다시 증가하는 양상을 보였는데, 200V에서는 다시 감소하는 형태를 띄었다(도 3b). 이는 양극산화 반응이 일어나 티타늄 금속 표면에 산화물이 형성되었다가 금속 기판이 용출됨으로써 나타나는 경향이다.

[0051] 양극산화 결과, 도 4a와 같이 티타늄 금속 기판 표면에 백색 분말이 생기는 것을 확인할 수 있었으며, 폐액 전해질 용액에서도 백색 부유물들이 다량 생성되었음을 확인하였다.

[0052] 티타늄 금속 기판 표면에 생긴 백색 분말을 조건별로 SEM 분석을 실시한 결과, 20V에서는 장벽형 구조물이 형성되었지만, 40V 이상에서는 나노튜브가 형성됨을 확인하였다.

[0053] 또한, 폐액 전해질 용액 중 백색 부유물들을 원심분리기로 회수하여 세척 후 백색 분말을 얻었다(도 5a). 이를 TEM을 이용하여 분석한 결과 평균직경 22nm를 가진 나노튜브가 생성됨을 확인하였으며, XPS 분석결과 백색 분말은 TiO_2 임을 확인하였다.

[0054] 따라서 F^-, Cl^-, NO_3^- 각각 1.03, 1.27, 0.21 mM의 농도로 포함하는 폐액을 양극산화의 전해질로 이용하여 TiO_2 나노튜브 분말을 생성할 수 있음을 확인하였다.

[0055] **<실험예 2> 인가전압에 따른 TiO_2 나노튜브 제조**

[0056] 상기 실시예 2의 조건으로 20 에서 200V 까지의 인가전압에 따른 TiO_2 나노튜브의 생성량 및 수율을 확인하였다.

[0057] 그 결과, 도 6과 같이 인가전압에 비례하여 TiO_2 나노튜브의 생성량이 증가하는 경향을 보였으며, 80 - 200 V의 고전압일수록 수율이 높게 나타났다.

[0058] 이는, 인가전압이 높을수록 반응에 참여하는 전하량이 증가하고, TiO_2 나노튜브가 금속 기판에서 빨리 이탈할 수 있기 때문인 것으로 판단된다(도 6b, c). 또한, 동일한 전압에서 TiO_2 나노튜브의 생성량은 인가시간에 따라서도 증가함을 확인하였다(도 6d).

[0059] 따라서 TiO_2 나노튜브의 생성량 및 수율을 높이기 위한 양극산화 조건은 80 -200V, 60 min인 것으로 확인되었다.

[0060] **<실험예 3> NO_3^- 이온 유무 평가**

[0061] 상기 실시예 1과 같이 이온 크로마토그래피 성분 분석 결과를 토대로 이와 유사 전해질을 제조하였다. F^-, Cl^-,

NO_3^- 를 각각 HF, HCl, HNO_3 에서 가져왔으며, 실시예 1에서 측정된 농도와 동일한 농도로 전해액을 제조하였다.

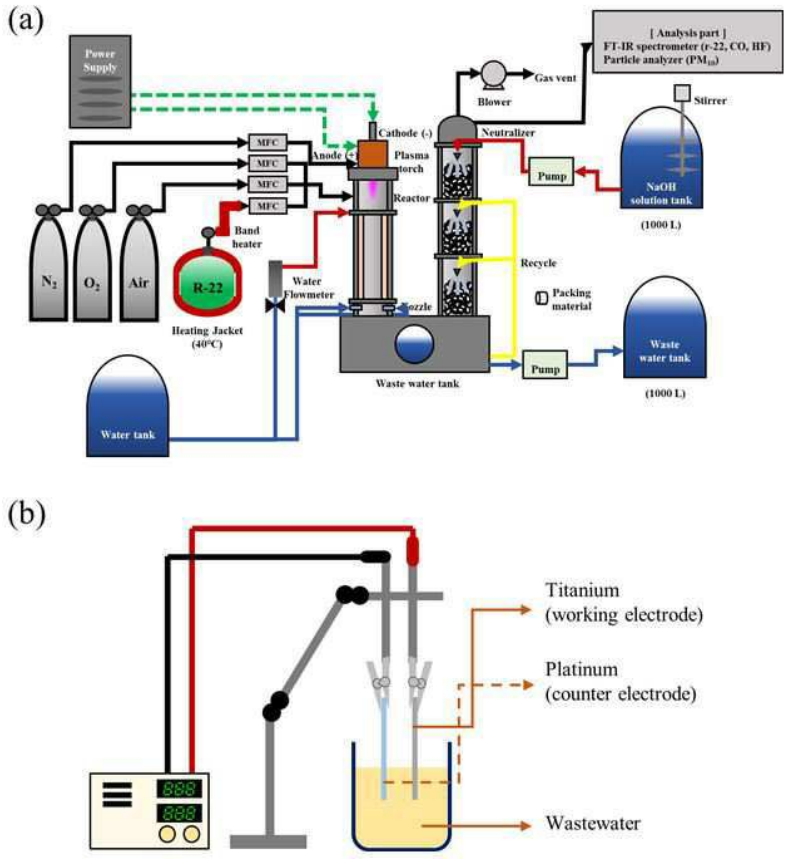
[0062] F^-, Cl^-를 전해질로 이용하여 나노튜브를 제조할 수 있음은 종래 확인되었으므로 NO_3의 유무에 따른 효과를 평가하였다. 또한, pH의 영향도 확인하기 위하여 상기 실시예 1에서의 조건과 동일하게 NaOH를 사용해 적정하고, pH를 맞춰 실험을 수행하였다.

[0063] 그 결과, 도 7a와 같이 NO_3가 있는 경우가(43 - 44 mg) 없는 경우에 비하여 (22 - 23 mg) 2배 더 많은 TiO_2 나노튜브 분말을 생성함을 확인하였다. 또한, 분말의 형태는 폐액과 동일하게 NO_3를 포함하고, pH가 염기성인 전해질 조건에서 가장 깨끗한 나노튜브의 형태를 보였다(도 7b-e).

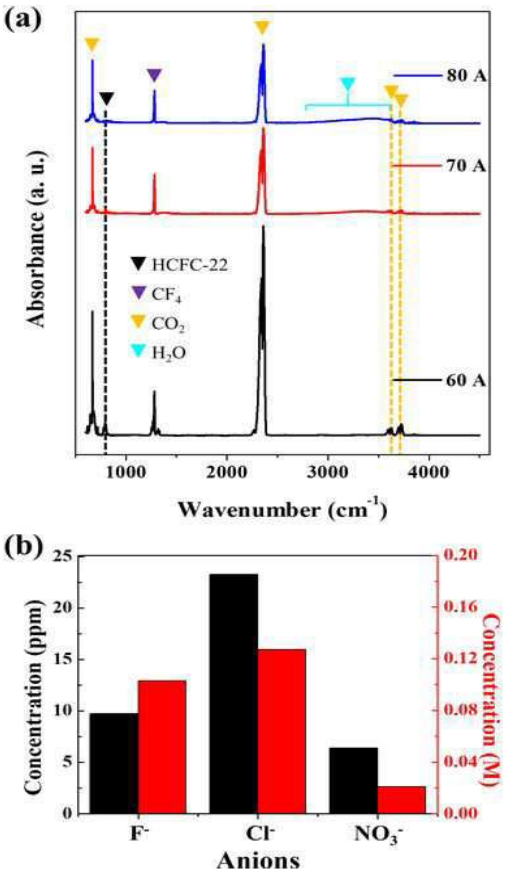
[0064] 따라서 NO_3를 포함하는 전해질 용액을 TiO_2 나노튜브 분말 생성을 위한 양극산화에 이용할 경우 할로겐 원소만을 포함하는 전해질 용액보다 나노튜브 생성 효율을 증가시킬 수 있음을 확인하였으며, 이로써 냉매를 열 플라즈마 분해하여 얻은 폐액은 TiO_2 나노튜브 분말 생성을 위한 전해액으로서 최적의 조건을 갖춰 재활용될 수 있음을 알아냈다.

도면

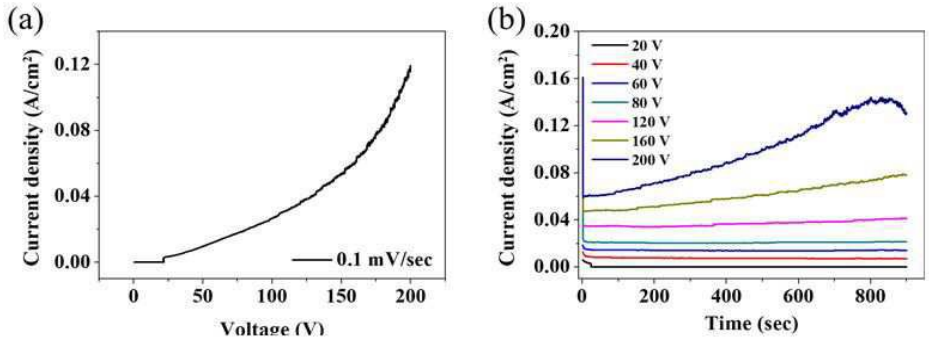
도면1



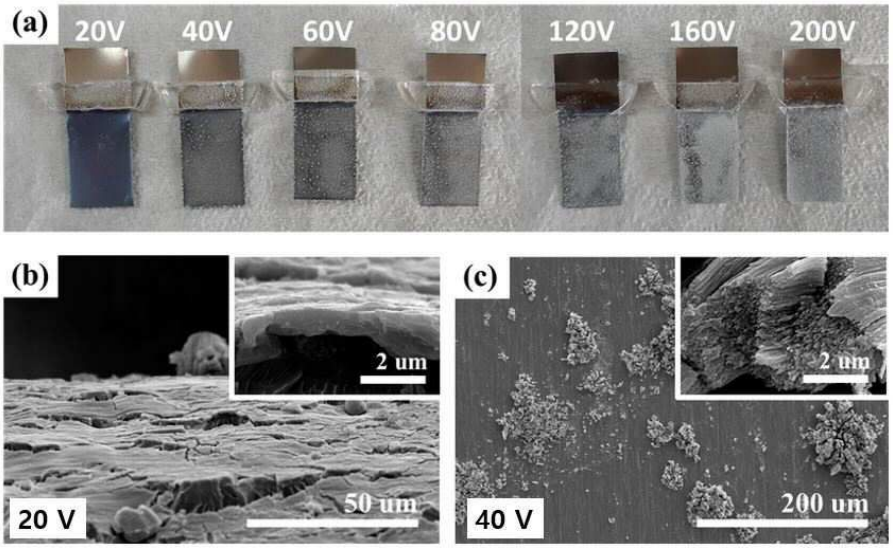
도면2


(a)
80 A
70 A
60 A
HCFC-22
CF_4
CO_2
H_2O
Absorbance (a. u.)
Wavenumber (cm^{-1})
(b)
Concentration (ppm)
Concentration (M)
F^-
Cl^-
NO_3^-
Anions

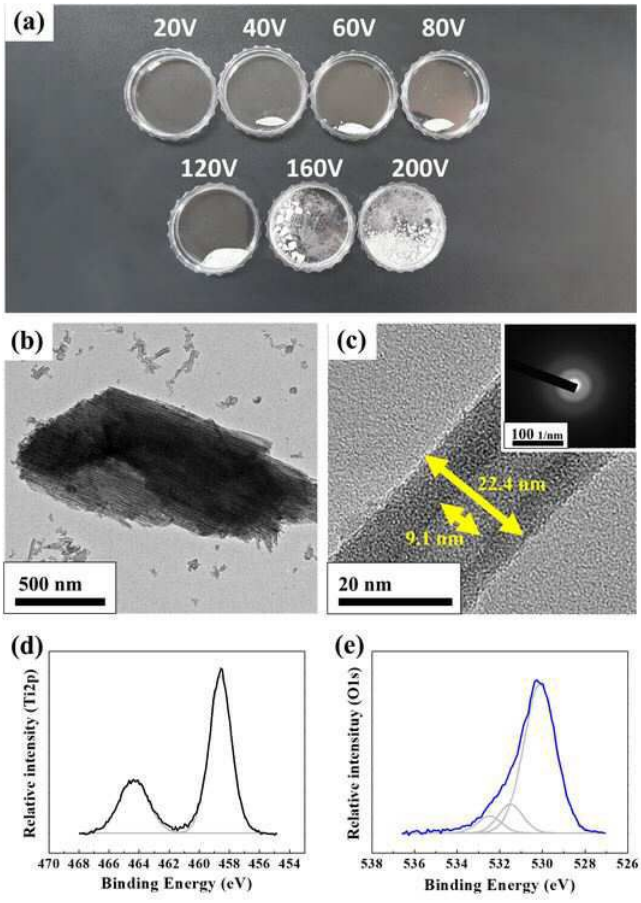
도면3


(a)
Current density (A/cm^2)
0.1 mV/sec
Voltage (V)
(b)
20 V
40 V
60 V
80 V
120 V
160 V
200 V
Current density (A/cm^2)
Time (sec)

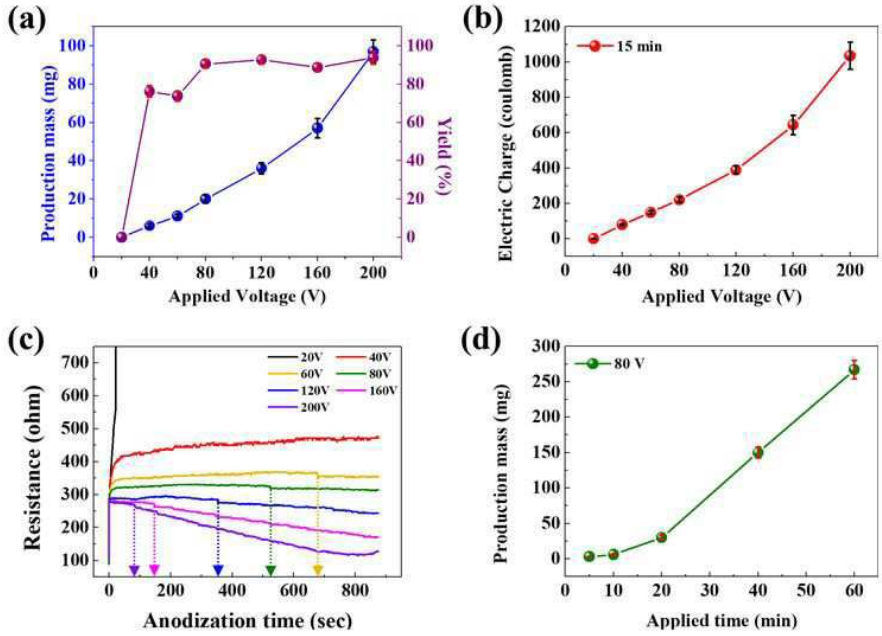
도면4


(a)
20V
40V
60V
80V
120V
160V
200V
(b)
2 um
50 um
20 V
(c)
2 um
200 um
40 V

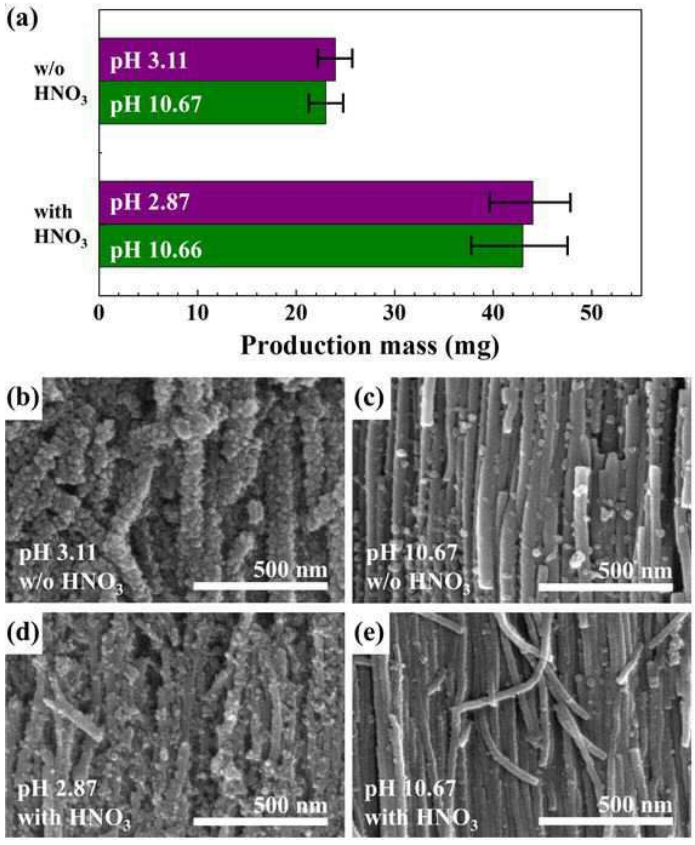
도면5


(a)
20V
40V
60V
80V
120V
160V
200V
(b)
500 nm
(c)
100 1/nm
22.4 nm
9.1 nm
20 nm
(d)
Relative intensity (Ti2p)
470 468 466 464 462 460 458 456 454
Binding Energy (eV)
(e)
Relative intensituy (O1s)
538 536 534 532 530 528 526
Binding Energy (eV)

도면6


(a)
Production mass (mg)
Yield (%)
Applied Voltage (V)
(b)
15 min
Electric Charge (coulomb)
Applied Voltage (V)
(c)
20V
40V
60V
80V
120V
160V
200V
Resistance (ohm)
Anodization time (sec)
(d)
80 V
Production mass (mg)
Applied time (min)

도면7


(a)
w/o HNO3
pH 3.11
pH 10.67
with HNO3
pH 2.87
pH 10.66
Production mass (mg)
(b)
pH 3.11
w/o HNO3
500 nm
(c)
pH 10.67
w/o HNO3
500 nm
(d)
pH 2.87
with HNO3
500 nm
(e)
pH 10.67
with HNO3
500 nm