



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068080
(43) 공개일자 2025년05월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/461 (2006.01) D04H 1/4326 (2012.01)
D04H 1/728 (2012.01)
- (52) CPC특허분류
C02F 1/46109 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0154127
(22) 출원일자 2023년11월09일
심사청구일자 2023년11월09일
- (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)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 천지

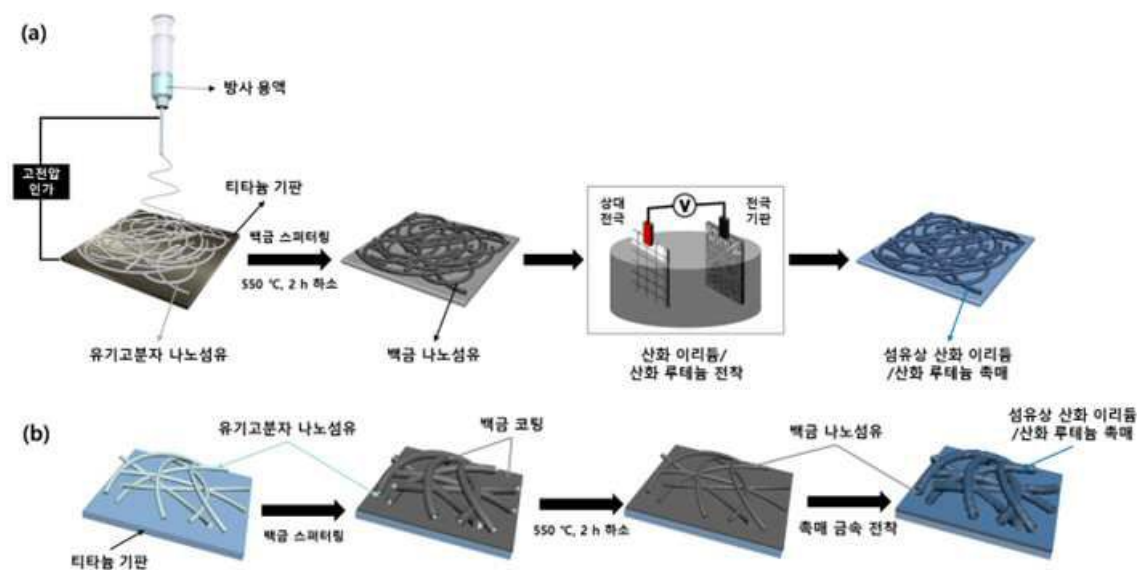
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 수처리용 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수처리용 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 전극 기판 상에 백금 나노섬유층을 포함하여 넓은 표면적에 따라 우수한 촉매 활성을 가지는 수처리용 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/468 (2013.01)

D04H 1/4326 (2013.01)

D04H 1/728 (2013.01)

C02F 2001/46142 (2013.01)

D10B 2321/08 (2013.01)

(72) 발명자

김태현

대전광역시 유성구 장대로80번길 58, 302호 (장대동)

정찬희

대전광역시 유성구 대학로75번길 57, 307호 (궁동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415186600

과제번호 20201520300130

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원(KETEP)

연구사업명 원자력핵심기술개발

연구과제명 원전 해체 발생 유기 제염폐액 처리 공정 시제품 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2020.10.01 ~ 2023.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415188072

과제번호 00245875

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원(KETEP)

연구사업명 원전해체경쟁력강화기술개발사업(R&D)

연구과제명 무기산 기반 화학제염 기기제염 실증 기술 고도화

기 여 율 1/2

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2023.04.01 ~ 2026.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극 기관;

상기 전극 기관의 적어도 일면에 구비되며, 백금 나노섬유를 포함하는 제1 코팅층; 및

상기 제1 코팅층 상에 구비되며, 상기 백금 나노섬유상에 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 코팅층을 포함하는, 수처리용 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전극 기관은 티타늄 기관, 구리 기관, 글라시 카본 기관, 알루미늄 기관 및 지르코늄 기관으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 수처리용 전극.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 복합 금속 산화물은 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 납(Pb), 탄탈륨(Ta) 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상을 포함하는 것인, 수처리용 전극.

청구항 4

전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계;

상기 유기 나노섬유층 상에 백금을 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계; 및

상기 백금 나노섬유층 상에 복합 금속 산화물을 전착하는 단계;를 포함하는, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계는,

유기 고분자를 유기 용매에 녹여 방사 용액을 준비하는 단계; 및

상기 전극 기관 상에 상기 방사 용액을 전기방사하는 단계;를 포함하는 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 유기 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴로 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 유기 나노섬유층 상에 백금을 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계는,

상기 유기 나노섬유층에 백금을 스퍼터링 공법으로 증착하는 단계; 및

상기 백금 증착된 유기 나노섬유층을 열처리하는 단계;를 포함하는 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 500 ℃ 이상 600 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 복합 금속 산화물을 전착하는 단계는,

복합 금속 산화물을 포함하는 전착 용액을 제조하는 단계; 및

상기 전착 용액을 음극에서 5 ms 이상 300 ms 이하 동안 전류를 인가한 후 30 ms 이상 1,800 ms 이하동안 전류를 인가하지 않는 단계;를 포함하는 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 전착하는 단계는 1,000 회 이상 100,000회 이하 동안 반복 수행되는 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 반복 수행 후 열처리하는 단계;를 더 포함하며,

상기 열처리하는 단계는 400 ℃ 이상 800 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인, 수처리용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수처리용 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 전극 기관 상에 백금 나노섬유층을 포함하여 넓은 표면적에 따라 우수한 촉매 활성을 가지는 수처리용 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폐액, 폐수를 처리하기 위한 수처리 공정은 산업화가 급격히 진행되며 그 필요성과 처리 규모가 점차 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, 기존 처리 방법으로 오존 또는 염소를 사용하는 화학적 처리 방법, 활성탄을 사용하는 흡착 처리 방법, 생물화학적 처리 방법 등이 사용되고 있으나 효율적인 독성 폐수의 완벽한 처리가 곤란하며, 이러한 처리 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 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매는 다양한 유/무기 물질을 산화하기 위한 높은 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 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전극 기관 상에 백금 나노섬유층을 포함하여 넓은 표면적에 따라 우수한 촉매 활성을 가지는 수처리용 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 실시상태는 전극 기관; 상기 전극 기관의 적어도 일면에 구비되며, 백금 나노섬유를 포함하는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 구비되며, 상기 백금 나노섬유상에 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 코팅층을 포함하는, 수처리용 전극을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기관은 티타늄 기관, 구리 기관, 글라시 카본 기관, 알루미늄 기관 및 지르코늄 기관으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물은 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 납(Pb), 탄탈륨(Ta) 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시상태는 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계; 상기 유기 나노섬유층 상에 백금을 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계; 및 상기 백금 나노섬유층 상에 복합 금속 산화물을 전착하는 단계;를 포함하는, 수처리용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계는, 유기 고분자를 유기 용매에 녹여 방사 용액을 준비하는 단계; 및 상기 전극 기관 상에 상기 방사 용액을 전기방사하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴로 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 나노섬유층 상에 백금을 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계는, 상기 유기 나노섬유층에 백금을 스퍼터링 공법으로 증착하는 단계; 및 상기 백금 증착된 유기 나노섬유층을 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리하는 단계는 500 °C 이상 600 °C 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물을 전착하는 단계는, 복합 금속 산화물을 포함하는 전착 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전착 용액을 음극에서 5 ms 이상 300 ms 이하 동안 전류를 인가한 후 30 ms 이상 1,800 ms 이하동안 전류를 인가하지 않는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착하는 단계는 1,000 회 이상 100,000회 이하 동안 반복 수행되는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반복 수행 후 열처리하는 단계;를 더 포함하며, 상기 열처리하는 단계는 400 °C 이상 800 °C 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수처리용 전극은 전극 기관 상에 백금 나노섬유층을 포함하여 넓은 표면적에 따라 우수한 촉매 활성을 가지고, 효과적인 유기물 분해 특성을 나타낼 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수처리용 전극의 제조방법은 전극 기관 상에 백금 나노섬유층을 형성하여 단위 면적당 표면적을 증가시킨 후 촉매 활성을 나타내는 복합 금속 산화물을 전착하여 높은 내구성과 효과적인 유기물 분해 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1의 (a)는 본 발명의 일 실시상태에 따른 수처리용 전극을 제조하는 모식도이며, (b)는 상기 제조된 수처리

용 전극의 제조 단계별 구성을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 기관 상에 형성된 유기 나노섬유층의 전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3의 (a)는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 기관 상에 형성된 백금 나노섬유층의 전자현미경 (SEM) 사진이며, (b)는 에너지분산형 분광분석(EDS) 사진이다.

도 4의 (a)는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 기관 상에 형성된 복합 금속 산화물로 코팅된 백금 나노섬유층의 전자현미경(SEM) 사진이며, (b)는 에너지분산형 분광분석(EDS) 사진이다.

도 5의 (a)는 본 발명 비교예 1에 따라 전극 기관 상에 형성된 섬유상이 없는 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매의 전자현미경(SEM) 사진이며, (b)는 에너지분산형 분광분석(EDS) 사진이다.

도 6의 (a)는 본 발명 비교예 2에 따라 전극 기관 상에 형성된 백금 섬유에 입자형태로 전착된 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매의 전자현미경(SEM) 사진이며, (b)는 에너지분산형 분광분석(EDS) 사진이다.

도 7의 (a)는 본 발명 비교예 3에 따라 전극 기관 상에 형성된 백금 섬유에 입자형태로 전착된 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매의 전자현미경(SEM) 사진이며, (b)는 에너지분산형 분광분석(EDS) 사진이다.

도 8는 본 발명의 실시예 1과 비교예 1에 따라 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 티타늄 전극의 전형 주사 전위법으로 측정된 전류밀도이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1과 비교예 1에 따라 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 티타늄 전극의 전기화학 임피던스 분광법으로 측정된 전기저항이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1과 비교예 1에 따라 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 티타늄 전극의 사이클릭 볼타메트리를 인가 전압별로 측정하여 얻은 전기화학적 활성표면적이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0023] 본 명세서에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서, 한 구성요소의 "상에" 구비된다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소가 사이에 배치되는 것을 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소가 더 배치될 수 있는 것을 의미한다.
- [0025] 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.
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시상태를 상세히 설명한다. 도면은 본 발명의 일 실시상태의 내용을 설명 또는 강조하기 위하여 과장되거나 생략되거나 개략적으로 도시될 수 있다.
- [0027] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시상태는 전극 기관; 상기 전극 기관의 적어도 일면에 구비되며, 백금 나노섬유를 포함하는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 구비되며, 백금 나노섬유층 상에 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 코팅층을 포함하는, 수처리용 전극을 포함한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수처리용 전극은 전극 기관 상에 백금 나노섬유층을 포함하여 넓은 표면적에 따라 우수한 촉매 활성을 가지고, 효과적인 유기물 분해 특성을 나타낼 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리용 전극은 전극 기관을 포함한다. 구체적으로, 상기 전극 기관은 티타늄 기관, 구리 기관, 글라시 카본 기관, 알루미늄 기관, 지르코늄 기관 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 전극 기관은 티타늄 기관일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 수처리용 전극은 전극 기관을 포함함으로써 높은 기계적 강도, 낮은 밀도, 낮은 부식성 특성을 나타낼 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기관은 황산과 과산화수소 혼합 용액인 피라냐 용액으로 표면을 전

처리하여 준비된 것일 수 있다. 이는 전기방사 과정에서 나노 섬유의 부착성을 향상시키기 위한 것이다.

- [0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리용 전극은 상기 전극 기관의 적어도 일면에 구비되며, 백금 나노 섬유를 포함하는 제1 코팅층을 포함한다. 구체적으로, 상기 백금은 스퍼터링 공법으로 증착시키는 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리용 전극은 상기 제1 코팅층 상에 구비되며, 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 코팅층을 포함한다. 상술한 것과 같이 상기 수처리용 전극은 상기 제1 코팅층 상에 구비되며, 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 코팅층을 포함함으로써 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물은 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 안티몬(Sb), 주석(Sn), 납(Pb), 탄탈륨(Ta) 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 복합 금속 산화물은 루테튬(Ru) 및 이리듐(Ir)일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 복합 금속 산화물을 포함함으로써 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시상태는 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계; 상기 유기 나노섬유층 상에 백금을 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계; 및 상기 백금 나노섬유층 상에 복합 금속 산화물을 전착하는 단계;를 포함하는, 수처리용 전극의 제조방법을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시상태에 따른 수처리용 전극의 제조방법은 전극 기관 상에 백금 나노섬유층을 형성하여 단위 면적당 표면적을 증가시킨 후 촉매 활성을 나타내는 복합 금속 산화물을 전착하여 높은 내구성과 효과적인 유기물 분해 특성을 나타낼 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리용 전극의 제조방법은 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계를 포함한다. 상술한 것과 같이 상기 수처리용 전극의 제조방법은 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계를 포함함으로써 단위 면적당 표면적을 증가시킬 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기관 상에 유기 나노섬유층을 형성하는 단계는, 유기 고분자를 유기 용매에 녹여 방사 용액을 준비하는 단계; 및 상기 전극 기관 상에 상기 방사 용액을 전기방사하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로니트릴로 및 이들로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 유기 고분자는 폴리비닐알코올일 수 있다. 다만, 상기 예시에 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, 디메틸설폭사이드와 같은 유기 용매 등을 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 방사 용액의 준비는 상기 유기 고분자를 용매에 혼합한 후 20 ℃ 이상 90 ℃ 이하의 온도로 1시간에서 24시간 사이로 교반하여 준비할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극 기관 상에 상기 방사 용액을 전기방사하는 단계는 방사 용액의 농도 및 점도, 인가 전압, 방사 용액의 압출 속도, 방사 바늘과 포집판의 거리 등의 변수를 조절하여 수집에서 수백 나노미터 직경을 갖는 섬유의 제조가 가능할 수 있다. 상기 전기방사는 상기 방사 용액을 주사기(syringe)에 넣은 후 압출 펌프를 사용하여 0.001~1.0 ml/h의 압출 속도, 15~24 게이지(gauge) 스테인레스(stainless) 바늘과 전극 기관(예를 들어 티타늄 전극)을 포집판으로 적용하여 10~20 cm 거리에서 1~25 kV의 전압 조건으로 전기방사하는 것이 바람직하다. 또한, 전기방사 시간은 1분~20분으로 하는 것이 안정적인 나노섬유층을 유지하기에 적합하다.
- [0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리용 전극의 제조방법은 상기 유기 나노섬유층 상에 백금을 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기 나노섬유층 상에 증착 후 열처리하여 백금 나노섬유층을 형성하는 단계는, 상기 유기 나노섬유층에 백금을 스퍼터링 공법으로 증착하는 단계; 및 상기 백금 증착된 유기 나노섬유층을 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 백금은 98.00%에서 99.99% 순도를 갖는 백금 호일을 사용하는 것이 바람직하며, 20~45 mm의 증착 거리, 5~30 mA의 전류, 0~60도의 기울기에서 회전하며 증착시키는 것이 바람직하다.

증착 시간은 1~20분으로 하는 것이 안정적인 백금 나노 섬유를 제조하기에 적합하다.

- [0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 백금 증착된 유기 나노섬유층을 열처리하는 단계는 유기 나노 섬유를 하소하여 제거하면서 코팅된 백금의 결합력을 증가시키는 과정일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리는 500 ℃ 이상 600 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 1시간 이상 열처리하여 유기물이 모두 하소하여 탄소만 남게 되고, 코팅된 백금을 재결정을 하여 강도를 증가시킬 수 있다. 열처리 온도까지 승온하는 조건은 분당 1 ℃에서 5 ℃의 속도로 승온하는 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 수처리용 전극의 제조방법은 상기 백금 나노섬유층 상에 복합 금속 산화물을 전착하는 단계;를 포함한다. 상술한 것과 같이 상기 수처리용 전극의 제조방법은 상기 백금 나노섬유층 상에 복합 금속 산화물을 전착하는 단계;를 포함함으로써 단위 면적당 표면적을 증가시킨 후 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물을 전착하는 단계는, 복합 금속 산화물을 포함하는 전착 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전착 용액을 음극에서 5 ms 이상 300 ms 이하 동안 전류를 인가한 후 30 ms 이상 1,800 ms 이하동안 전류를 인가하지 않는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착하는 단계는 1,000 회 이상 100,000회 이하 동안 반복 수행되는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 복합 금속 산화물을 포함하는 전착 용액을 제조하는 단계는 산화 루테튬 전구체와 산화 이리듐 전구체를 전해질을 포함하는 물에 혼합한 후 전구체가 모두 녹을 때까지 교반하여 준비할 수 있다. 또한, 상기 산화 루테튬 전구체는 염화루테튬을 사용하는 것일 수 있고, 그 농도는 1.0 mM 내지 1.0 M 농도로 하는 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 산화 이리듐 전구체는 염화이리듐을 사용하는 것일 수 있고, 그 농도는 0.1 mM 내지 1.0 M 농도로 하는 것일 수 있다. 또한 전해질은 과산화수소, 메탄올, 물을 혼합한 용액을 사용하는 것일 수 있고, 그 농도는 1.0 mM 내지 1.0 M 농도로 하는 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 백금 나노섬유층을 포함하는 전극 기판을 음극에, 백금망을 양극에, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용하고, 양극과 음극 사이의 거리는 10 mm로 하며, 1 mA 내지 60 mA의 전류를 걸어주는 것이 바람직하다. 상기 전착 조건에서 전착 시간은 5 ms 내지 300 ms 동안 이루어지는 것이 바람직하고 이어 30 ms 내지 1,800 ms 동안 전류를 차단하여 펄스방식으로 전류를 걸어주는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착 조건에서 전착 횟수를 1,000 내지 100,000회 동안 주기를 반복하여 이루어지는 것이 바람직할 수 있다. 상기 횟수를 초할 경우 전착된 산화 이리듐/산화 루테튬이 과도하게 전착되어 섬유상이 덮일 수 있으며, 상기 횟수 미만인 경우 산화 이리듐/산화 루테튬이 너무 적게 도입되어 백금 나노 섬유의 표면을 충분히 덮지 못해 백금 나노섬유가 노출될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전착하는 단계는 산화 이리듐 및 산화 루테튬이 도입된 전극을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반복 수행 후 열처리하는 단계;를 더 포함하며, 상기 열처리하는 단계는 400 ℃ 이상 800 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리 단계는 반복 전착된 산화 이리듐 및 산화 루테튬을 열처리하여 산화 이리듐 및 산화 루테튬 층의 결합력을 증가시킬 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리하는 단계는 400 ℃ 내지 800 ℃에서 1시간 이상 열처리하여 산화 이리듐 및 산화 루테튬의 강도를 증가시킬 수 있다. 또한, 열처리 온도까지 승온하는 조건은 분당 1 ℃에서 5 ℃의 속도로 승온하는 것일 수 있다.
- [0057] 상기 제조된 전극은 전기화학적 산화 (Electrochemical oxidation) 반응을 통한 유기물 분해가 일어난다.
- [0058]
$$M + H_2O \rightarrow M(\cdot OH) + H^+ + e^-$$
- [0059]
$$M(\cdot OH) \rightarrow MO + H^+ + e^-$$
- [0060]
$$MO + R \rightarrow M + RO \text{ (Selective oxidation)}$$
- [0061]
$$MO \rightarrow M + 1/2O_2 \text{ (Oxygen evolution reaction, OER)}$$

- [0062] 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.
- [0063] 이때 전극 표면에 물리흡착되어 있는 OH 라디칼 또는 전극에 화학적으로 결합되어 있는 OH 라디칼은 강한 산화력을 가지고 있기 때문에 유기물을 산화시켜 유기물을 분해한다.
- [0064] 고급산화물을 만들지 못하는 전극을 비활성 양극 (non-active anode)라고 하며 아래와 같은 산화반응으로 유기물을 분해한다.
- [0065] $aM(OH) + R \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + xH^+ + ye^-$ (Combustion)
- [0066] (R: organic compound with m carbon atoms)
- [0067] $M(\cdot OH) + H_2O \rightarrow M + O_2 + 3H^+ + 3e^-$ (Oxygen evolution reaction, OER)
- [0068] 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.
- [0069] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0071] **[실시예 1] 나노 섬유 상의 수 처리용 전극의 제조**
- [0072] (1-1) 티타늄 전극 전처리
- [0073] 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.
- [0074] (1-2) 유기 고분자 방사 용액의 제조
- [0075] 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.
- [0076] (1-3) 유기 나노 섬유층 형성
- [0077] 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 3분에서 10분간 진행하였다.
- [0078] (1-4) 백금 나노 섬유 제조
- [0079] 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 mA의 전류를 인가하고, 12분 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.
- [0080] (1-5) 이리듐/루테튬 전착 용액의 제조
- [0081] 30 mM의 염화루테튬 수용액과 10 mM 염화이리듐 수용액, 1 M의 염화포타슘 수용액을 각각 제조하였다. 26.6 ml의 30 mM의 염화루테튬 수용액과 20 ml의 염화이리듐 수용액, 10 ml의 1 M의 염화포타슘 수용액을 넣고 43.33 ml의 3차 증류수를 넣어 100 ml의 전착 용액을 제조하였다.

- [0082] (1-6) 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극의 제조
- [0083] 상기 (1-5)에서 제조된 전착 용액 40 ml의 음극에 상기 (1-4)에서 제조된 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 설치하고, 백금망을 양극에 설치하였다, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 50 ms 동안 20 mA의 전류를 인가하고 300 ms 동안 전류를 인가하지 않는 방법으로 산화 루테튬 촉매가 도입된 백금 나노 섬유 표면에 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매를 도입하였다.
- [0084] 위의 산화 루테튬/산화 이리듐을 도입하는 과정을 20,000회 반복한 후 450 °C에서 2시간 동안 열처리하여 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극을 제조하였다.
- [0086] [비교예 1] 백금 나노 섬유가 없는 수 처리용 전극의 제조
- [0087] (1-1) 티타늄 전극 전처리
- [0088] 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.
- [0089] (1-2) 유기 고분자 용액의 제조
- [0090] 뚜껑이 있는 5 ml 유리 용기에 0.2 g의 폴리비닐알코올과 1.8 g의 증류수를 넣고 80 °C에서 1시간 동안 교반한 후 냉각하여 유기 고분자 용액을 제조하였다.
- [0091] (1-3) 유기 고분자층의 형성
- [0092] 상기 (1-1)의 티타늄 기판을 스핀 코팅 장치에 놓고 상기 (1-2) 용액을 1 ml를 티타늄 기판 중앙에 떨어뜨리며, 3,000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅한 후 상온에서 건조하여 티타늄 기판에 유기 고분자층을 형성하였다.
- [0093] (1-4) 티타늄 전극에 백금 층 도입
- [0094] 상기 (1-3)에서 준비된 유기 고분자층을 갖는 티타늄 기판을 스퍼터링 장비를 사용하여 백금을 증착시켰다. 백금 호일과 티타늄 기판 사이의 거리는 35 mm이며, 약 45도의 각도로 기울여서 회전시켰다. 20 V의 전압을 인가하고, 12분 동안 스퍼터링에 의해 증착시켜 유기 고분자 층을 갖는 티타늄 기판 표면에 백금층을 형성하였다. 상기 백금이 증착된 티타늄 기판을 전기로를 이용하여 분당 2 °C의 속도로 승온하여 550 °C에서 2시간 동안 열처리하여 백금 박막층이 부착된 티타늄 기판을 제조하였다.
- [0095] (1-5) 이리듐/루테튬 전착 용액의 제조
- [0096] 30 mM의 염화루테튬 수용액과 10 mM 염화이리듐 수용액, 1 M의 염화포타슘 수용액을 각각 제조하였다. 26.6 ml의 30 mM의 염화루테튬 수용액과 20 ml의 염화이리듐 수용액, 10 ml의 1 M의 염화포타슘 수용액을 넣고 43.33 ml의 3차 증류수를 넣어 100 ml의 전착 용액을 제조하였다.
- [0097] (2-6) 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극의 제조
- [0098] 상기 (1-5)에서 제조된 전착 용액 40 ml의 음극에 상기 (1-4)에서 제조된 백금 층을 갖는 티타늄 기판을 설치하고, 백금망을 양극에 설치하였다, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 50 ms 동안 20 mA의 전류를 인가하고 300 ms 동안 전류를 인가하지 않는 방법으로 산화 루테튬 촉매가 도입된 백금 나노 섬유 표면에 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매를 도입하였다.
- [0099] 위의 산화 루테튬/산화 이리듐을 도입하는 과정을 20,000회 반복한 후 450 °C에서 2시간 동안 열처리하여 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극을 제조하였다.
- [0101] [비교예 2] 나노 섬유 상의 수 처리용 전극의 제조 (양/음극 반복 전착)
- [0102] (2-1) 티타늄 전극 전처리
- [0103] 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.

- [0104] (2-2) 유기 고분자 방사 용액의 제조
- [0105] 뚜껑이 있는 5 ml 유리 용기에 0.2 g의 폴리비닐알코올과 1.8 g의 증류수를 넣고 80 °C에서 1시간 동안 교반한 후 냉각하여 방사 용액을 제조하였다.
- [0106] (2-3) 유기 나노 섬유층 형성
- [0107] 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 10분간 진행하였다.
- [0108] (2-4) 백금 나노 섬유 제조
- [0109] 상기 (2-3)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 mA의 전류를 인가하고, 12분 동안 스퍼터링에 의해 증착시켜 백금이 증착된 나노섬유층을 제조하였다. 상기 백금이 증착된 나노섬유층을 전기로를 이용하여 분당 2 °C의 속도로 승온하여 550 °C에서 2시간 동안 하소하여 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 제조하였다.
- [0110] (2-5) 루테튬 전착 용액의 제조
- [0111] 5 mM의 염화루테튬 수용액과 10 mM의 과산화수소/메탄올 용액을 각각 제조하였다. 100 ml 셀에 5 ml의 5 mM의 염화루테튬 수용액과 15 ml의 10 mM의 과산화수소/메탄올 용액을 넣고 20 ml의 3차 증류수를 넣어 40 ml의 전착 용액을 제조하였다.
- [0112] (2-6) 이리듐 전착 용액의 제조
- [0113] 10 mM의 염화이리듐 수용액과 2.0 M의 질산 수용액을 각각 제조하였다. 100 ml 셀에 2.5 ml의 10 mM 염화이리듐 수용액과 1 ml의 2.0 M 질산 수용액을 넣고 36.5 ml의 3차 증류수를 넣어 40 ml의 전착 용액을 제조하였다.
- [0114] (2-7) 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극의 제조
- [0115] 상기 (2-5)에서 제조된 전착 용액의 양극에 상기 (2-4)에서 제조된 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 설치하고, 백금망을 음극에 설치하였다. 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 5 mA의 전류를 인가하여 600 초 동안 전착하여 백금 나노 섬유 표면에 산화 루테튬 촉매를 도입하였다.
- [0116] 상기 (2-6)에서 제조된 전착 용액의 음극에 상기 (2-7)에서 제조된 산화 루테튬 촉매가 도입된 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 설치하고, 백금망을 양극에 설치하였다. 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 20 mA의 전류를 인가하여 60 초 동안 전착하여 산화 루테튬 촉매가 도입된 백금 나노 섬유 표면에 산화 이리듐 촉매를 도입하였다.
- [0117] 위의 산화 루테튬과 산화 이리듐을 도입하는 과정을 12회 반복한 후 450 °C에서 2시간 동안 열처리하여 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극을 제조하였다.
- [0119] **[비교예 3] 나노 섬유 상의 수 처리용 전극의 제조 (+/- 반복 인가)**
- [0120] (3-1) 티타늄 전극 전처리
- [0121] 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.
- [0122] (3-2) 유기 고분자 방사 용액의 제조
- [0123] 뚜껑이 있는 5 ml 유리 용기에 0.2 g의 폴리비닐알코올과 1.8 g의 증류수를 넣고 80 °C에서 1시간 동안 교반한 후 냉각하여 방사 용액을 제조하였다.
- [0124] (3-3) 유기 나노 섬유층 형성
- [0125] 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 3분에서 10분간 진행하였다.

[0126] (3-4) 백금 나노 섬유 제조

[0127] 상기 (3-3)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 mA의 전류를 인가하고, 12분 동안 스퍼터링에 의해 증착시켜 백금이 증착된 나노섬유층을 제조하였다. 상기 백금이 증착된 나노섬유층을 전기로를 이용하여 분당 2 °C의 속도로 승온하여 550 °C에서 2시간 동안 하소하여 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 제조하였다.

[0128] (3-5) 이리듐/루테튬 전착 용액의 제조

[0129] 10 mM의 염화루테튬 수용액과 10 mM의 염화이리듐 수용액, 10.7 mM의 과산화수소/메탄올 용액을 각각 제조하였다. 6.25 ml의 10 mM의 염화루테튬 수용액과 2 ml의 염화이리듐 수용액, 37.5 ml의 10.7 mM의 과산화수소/메탄올 용액을 넣고 44.25 ml의 3차 증류수를 넣어 100 ml의 전착 용액을 제조하였다.

[0130] (3-6) 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극의 제조

[0131] 상기 (3-5)에서 제조된 전착 용액 40 ml의 양극에 상기 (3-4)에서 제조된 백금 나노 섬유가 부착된 티타늄 기판을 설치하고, 백금망을 음극에 설치하였다, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, -5 mA의 전류를 150초 동안 인가한 후 1.6 V의 전압을 15초 인가하여 백금 나노 섬유 표면에 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매를 도입하였다.

[0132] 위의 산화 루테튬과 산화 이리듐을 도입하는 과정을 12회 반복한 후 450 °C에서 2시간 동안 열처리하여 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 전극을 제조하였다.

[0134] **[평가예 1] 백금 나노 섬유 및 섬유상 산화 이리듐/산화 루테튬이 도입된 티타늄 전극의 구조 분석**

[0135] 본 발명에 따라 상기 실시예 1의 (1-3)에서 제조된 폴리비닐알코올 나노섬유가 도입된 티타늄 전극의 미세구조를 SEM 확인하였고(도 2), 실시예 1의 (1-4)에서 제조된 백금 나노 섬유가 도입된 티타늄 전극(도 3)과 실시예 1의 (1-6)에서 제조된 섬유상 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매가 도입된 티타늄 전극(도 4)의 미세구조를 SEM과 EDS를 통해 확인하였다.

[0136] 도 2에서 보는 바와 같이, 약 88 ± 20 nm 두께의 폴리비닐알코올 나노 섬유가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0137] 도 3의 (a)에서 보는 바와 같이, 약 96 ± 25 nm 두께의 백금 나노 섬유가 형성된 것을 알 수 있고, (b) 백금 나노 섬유는 폴리비닐알코올이 산화되고 남은 탄소와 백금으로 구성된 것을 확인할 수 있다.

[0138] 도 4의 (a)에서 보는 바와 같이, 약 231 ± 43 nm 두께의 입자상 산화 루테튬과 산화이리듐이 백금 나노섬유 표면을 따라 형성된 것을 알 수 있고, (b) 산화 루테튬과 산화 이리듐이 백금 나노섬유를 따라 혼합되어 구성된 것을 확인할 수 있다.

[0140] **[평가예 2] 제조 조건에 따른 산화 이리듐/산화 루테튬 형상 분석**

[0141] 실시예 1에서 제조된 본 발명의 실시예에 따른 수 처리용 전극의 형상과 비교하기 위해, 백금 섬유상이 없는 상태에서 실시예 1과 동일 조건으로 비교예 1을 제조하였고, 전착방법을 달리하여 비교예 2와 비교예 3을 제조하였다.

[0142] 도 5에서 보는 바와 같이, 섬유상이 없는 전극은 티타늄 기판에 백금 입자가 붙어있는 형태의 전극이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0143] 도 6에서 보는 바와 같이, 도 4의 실시예 1은 산화 이리듐/산화 루테튬 층이 백금 나노 섬유를 코팅한 것과 같이 매끈한 형태로 형성되었으나, 비교예 2는 산화 이리듐/산화 루테튬이 작은 입자의 형태로 백금 나노 섬유에 붙어있는 것을 확인할 수 있어 균일하게 전류 전달이 되지 않고, 입자의 탈락이 쉬운 것을 확인할 수 있다.

[0144] 도 7에서 보는 바와 같이, 도 4의 실시예 1은 산화 이리듐/산화 루테튬 층이 백금 나노 섬유를 코팅한 것과 같이 매끈한 형태로 형성되었으나, 비교예 2는 산화 이리듐/산화 루테튬이 작은 입자의 형태로 백금 나노 섬유에 붙어있거나, 산화 이리듐/산화 루테튬 입자들끼리 뭉쳐 붙어있어 전극이 불균일 하고, 입자의 탈락이 쉬운 것을

확인할 수 있다.

[평가예 3] 전기화학적 특성 비교 분석

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

실시예 1과 비교예 1을 전극으로 선행 주사 전위법을 통해 측정된 전압의 증가에 따른 전류 밀도의 변화를 확인했을 때 0.1 M 염화나트륨 용액에서 전류밀도는 도 8과 같다.

도 8에서 보는 바와 같이, 동일한 전압에서 섬유상의 전극이 평면상의 전극보다 같은 전압에서 더 높은 전류밀도를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

도 9에서 보는 바와 같이, 섬유상의 전극의 저항이 평면상의 전극보다 약 29 % 낮은 전하이동저항을 가지고 있는 것을 확인할 수 있고, 약 77 % 낮은 총 전기저항을 갖는 것을 확인할 수 있다.

실시예 1과 비교예 1을 전극으로 0.1 M 염화나트륨 용액에서 싸이클릭 볼타메트리 (cyclic voltammetry)를 인가 전압별로 측정하여 전기화학적 활성 표면적을 비교 평가하였다.

도 10에서 보는 바와 같이, 섬유상의 전극이 평면상의 전극보다 약 2.2배 넓은 전기화학적 활성 표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[평가예 4] 유기물 분해 성능 실험

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 술포산나트륨(sodium dodecylbenzensulphonate, SDBS), 페놀(phenol), 옥살산(oxalic acid), 에시드 블루(acid blue 260), 인디고 카민(indigo carmine)을 사용하였으며, 분해 실험 결과는 아래의 표 1 내지 7과 같다.

표 1

NTA의 분해율 (%)				
시간 (시간)	2	4	6	12
실시예 1	35.6	63.3	67.3	69.9
비교예 1	23.7	54.8	57.4	58.1

표 2

EDTA의 분해율 (%)				
시간 (시간)	3	6	9	12
실시예 1	34.5	56.7	59.4	61.7
비교예 1	18.9	42.7	46.8	49.3

표 3

SDBS의 분해율 (%)						
시간 (시간)	2	4	6	8	10	12
실시예 1	17.1	30.9	38.1	43.5	51.9	57.8
비교예 1	11.9	21.9	28.3	35.2	40.5	45.1

[0161]

표 4

페놀의 분해율 (%)						
시간 (시간)	4	8	12	16	20	24
실시예 1	12.2	27.6	49.4	54.8	79.3	85.4
비교예 1	10.2	19.2	33.5	39.7	55.4	63.2

[0163]

표 5

옥살산의 분해율 (%)						
시간 (시간)	2	4	6	8	10	12
실시예 1	18.9	36.1	52.3	64.5	74.7	77.9
비교예 1	14.2	28.9	43.4	55.9	59.6	61.6

[0165]

표 6

에시드 블루의 분해율 (%)				
시간 (분)	6	12	18	24
실시예 1	17.3	63.4	90.2	98.7
비교예 1	15.1	47.4	71.5	93.2

[0167]

표 7

인디고 카민의 분해율 (%)			
시간 (시간)	2	4	6
실시예 1	55.9	78.1	91.1
비교예 1	41.5	65.8	80.4

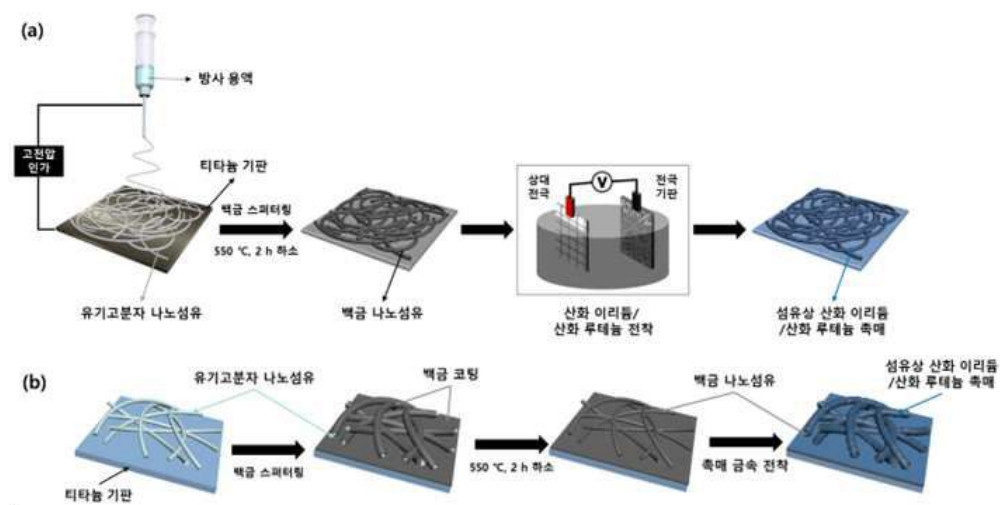
[0169]

[0171] 상기 분해율 평가에서 상기 표 1, 표 2, 표 3은 분해 평가 전과 분해 시간에 따른 COD를 측정하여 분해율을 ' $(\text{초기농도}-t\text{시간 후 농도}) / \text{초기농도} \times 100$ '의 식으로 계산하였고, 상기 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 ' $(\text{초기흡광광도}-t\text{시간 후 흡광광도}) / \text{초기흡광광도} \times 100$ '의 식으로 계산하였다.

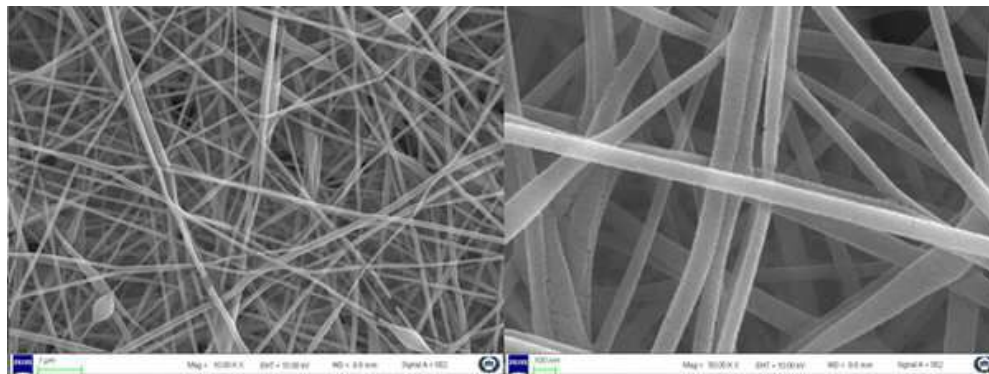
[0172] 이상과 같이 살펴본 결과, 본 발명에 따른 섬유상 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매를 갖는 티타늄 전극이 넓은 전기적 활성 표면적을 가지고 있어 평면상의 산화 이리듐/산화 루테튬 촉매를 갖는 티타늄 전극보다 우수한 분해 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도면

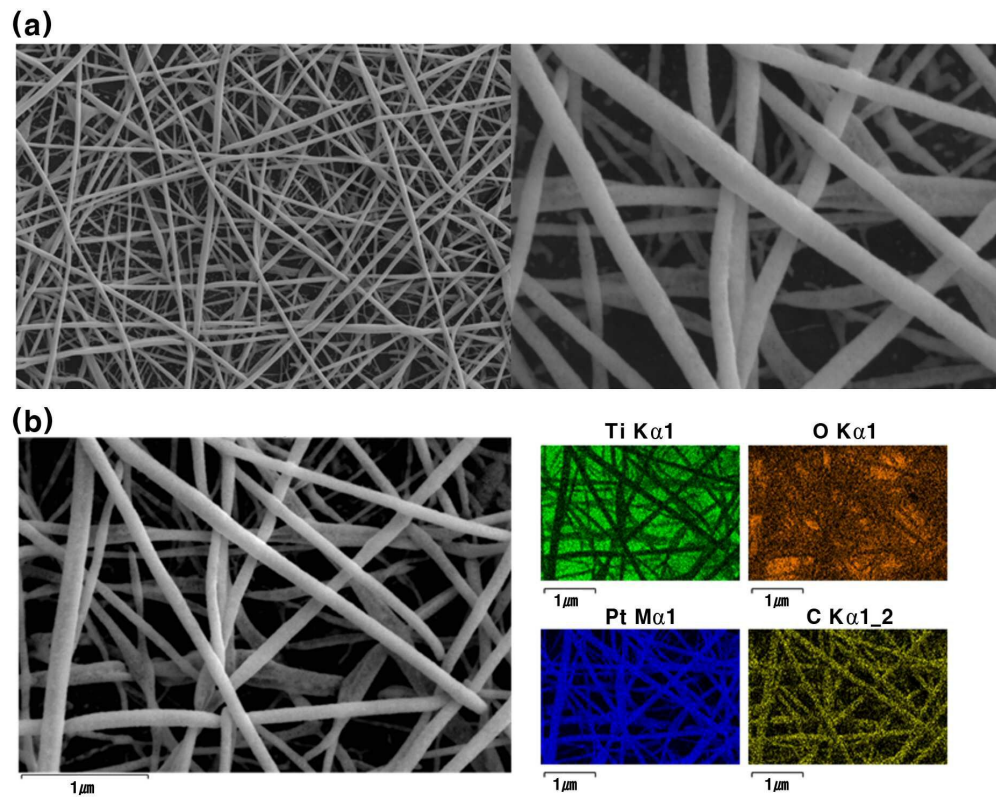
도면1



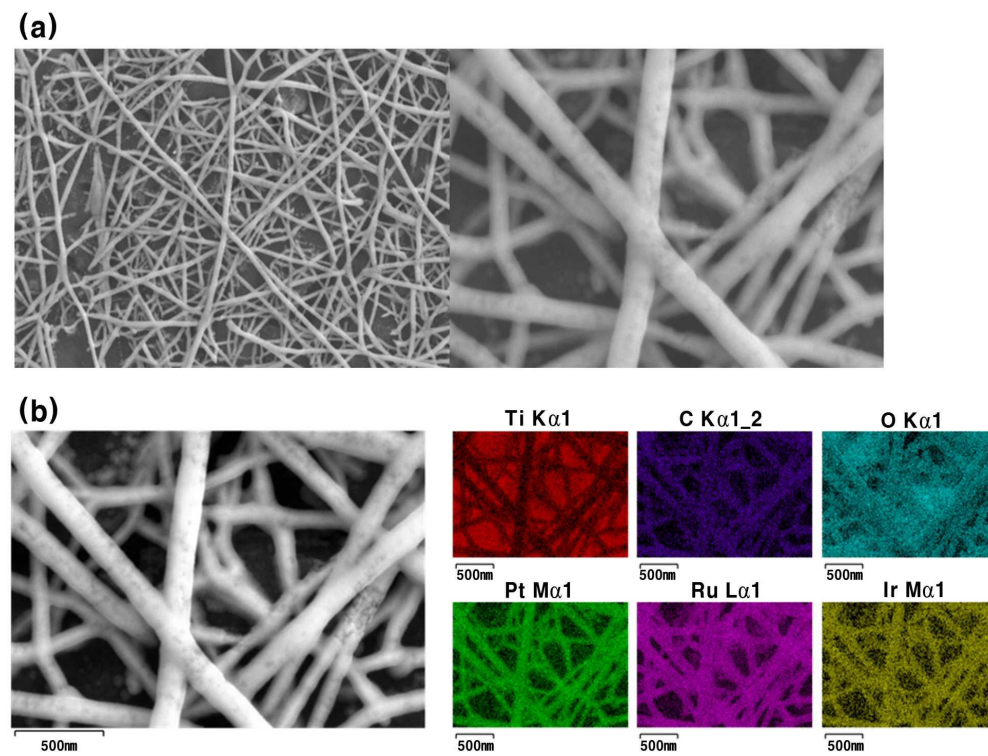
도면2



도면3

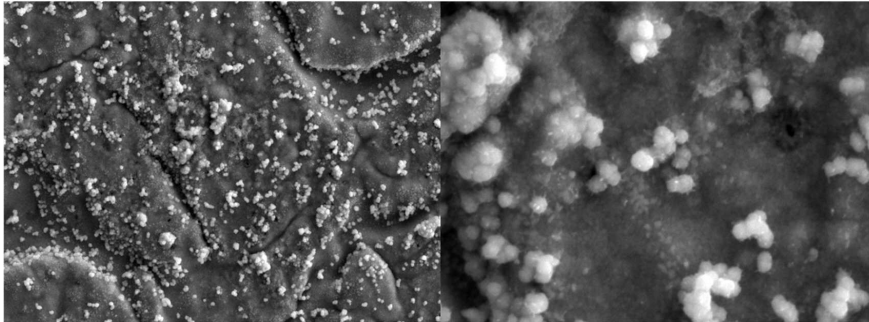


도면4

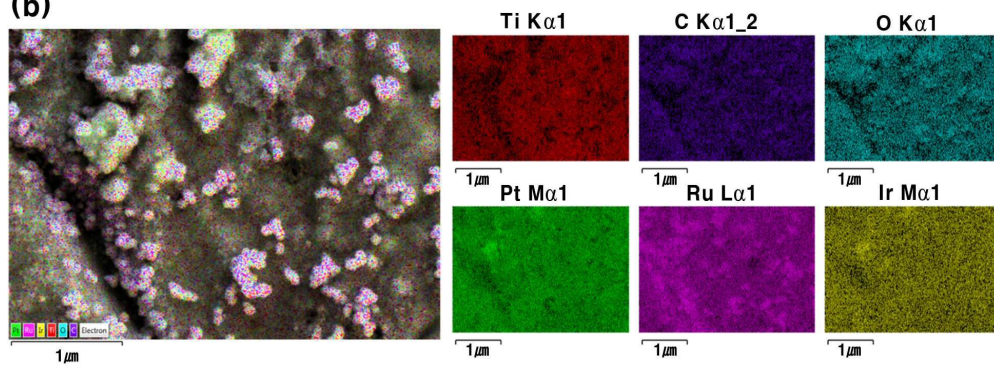


도면5

(a)

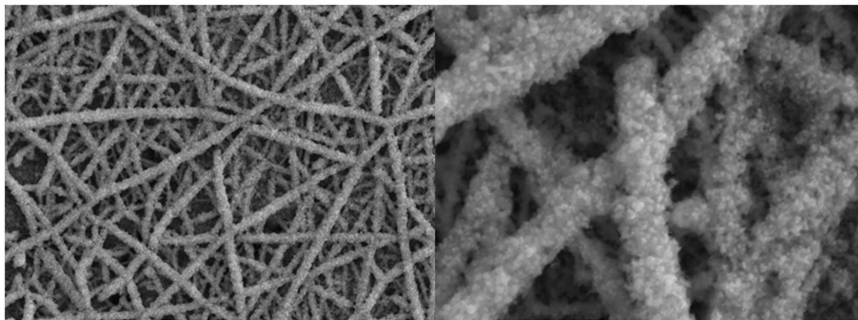


(b)

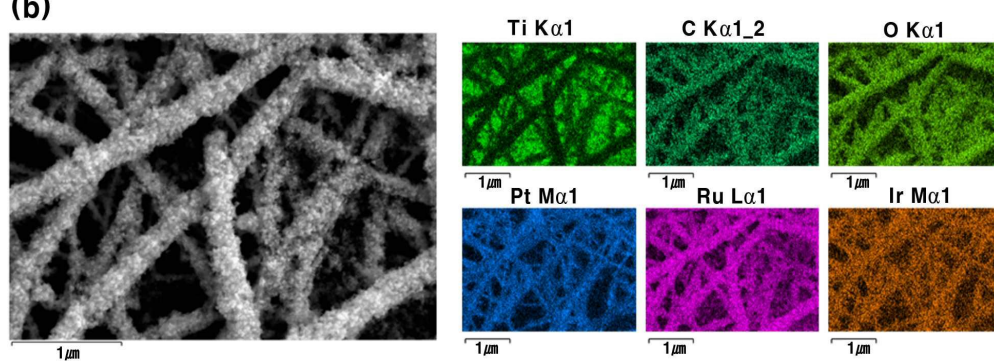


도면6

(a)

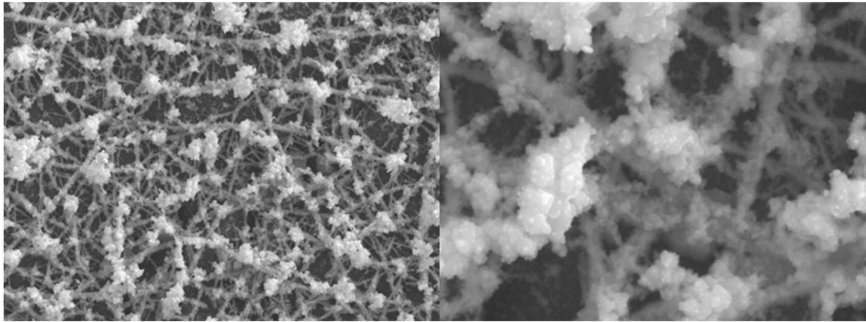


(b)

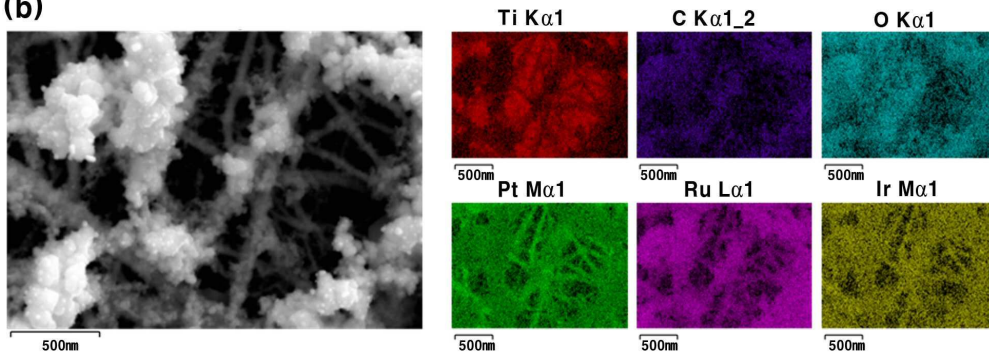


도면7

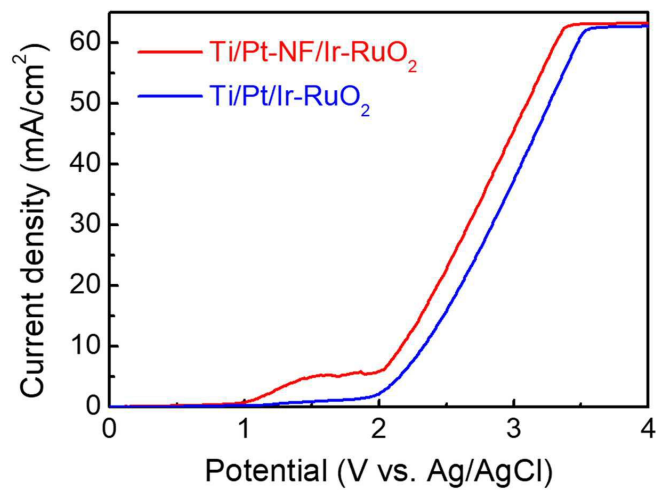
(a)



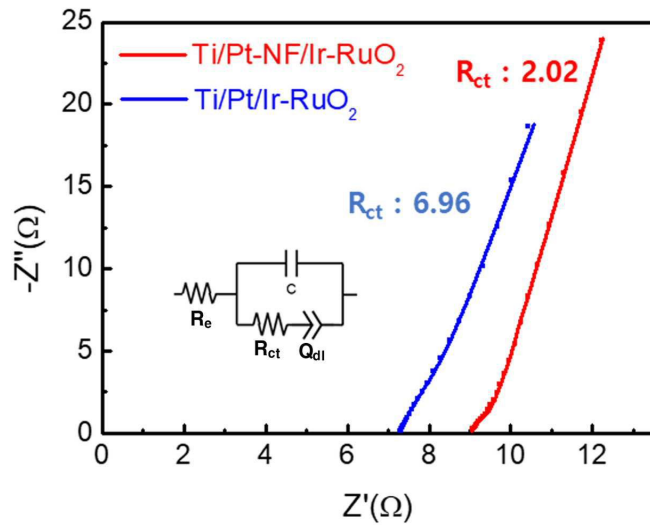
(b)



도면8



도면9



도면10

