



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월23일
(11) 등록번호 10-2669028
(24) 등록일자 2024년05월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/34 (2006.01) B01J 27/185 (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) C02F 1/461 (2006.01)
C02F 1/467 (2006.01) C02F 101/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/348 (2013.01)
B01J 27/1853 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0125602
(22) 출원일자 2021년09월23일
심사청구일자 2021년09월23일
(65) 공개번호 10-2023-0042858
(43) 공개일자 2023년03월30일
(56) 선행기술조사문헌
학술논문, Beibei Zhang et al, 'Ultrathin FeOOH Nanolayers with Abundant Oxygen Vacancies ~', Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, p. 2248 -2252(2018.01.14) 1부.*
학술논문, Yiqing Wei et al, 'Room Temperature Surface Modification of Ultrathin FeOOH Cocatalysts on Fe2O3 Photoanodes ~', Hindawi Journal of Nanomaterials, vol 2020. p.1-7(2020.01.10) 1부.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
김정규
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 성균관대학교 25505호
박중혁
서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS관 304호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한상수

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정기주

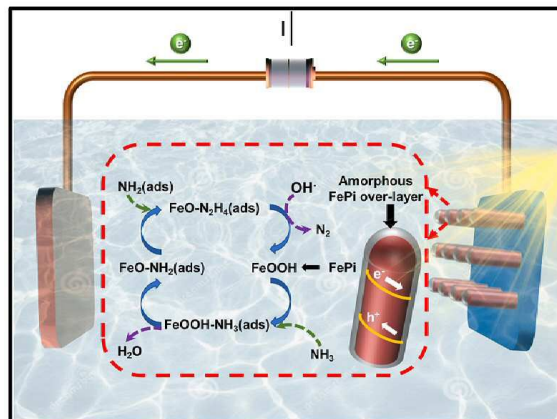
(54) 발명의 명칭 광전기화학 및 전기화학적 금속촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 금속산화물 소재의 전극을 준비하는 준비단계, 상기 금속산화물 소재의 전극의 표면에 인산염층을 도입하는 인산염층 도입단계, 및 상기 인산염층에 전기화학적 활성화를 진행하여 옥시수산화물층으로 전환하는 옥시수산화물층 전환단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 따라, 폐수내 암모니아의 선택적 산화반응의 효율을 향상시키는 효과를 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/33 (2024.01)
C02F 1/46109 (2013.01)
C02F 1/4672 (2013.01)
C02F 2101/16 (2013.01)

김성순

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 GS관
 304호

(72) 발명자

홍원태

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 성균관대학교
 25324호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174654
과제번호	20208510010310
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지국제공동연구(에텍)
연구과제명	Flame 공정 기반 열관류율 1.0 W/m ² K 이하 로이유리 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2021.12.31
공지예외적용 : 있음	

명세서

청구범위

청구항 1

금속산화물 소재의 전극을 준비하는 준비단계;

상기 금속산화물 소재의 전극의 표면에 인산염층을 도입하는 인산염층 도입단계; 및

상기 인산염층에 전기화학적 활성화를 진행하여 옥시수산화물층으로 전환하는 옥시수산화물층 전환단계;를 포함하는 것으로,

상기 금속산화물 소재의 전극은 산화철을 포함하는 것이고,

상기 인산염층은 인산화철(FePi)층을 포함하는 것이고,

상기 옥시수산화물층은, 옥시수산화철(FeOOH)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극 촉매 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화철은 능면체 구조인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 옥시수산화물층은 1nm 내지 10nm 두께인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인산염층은 비정질 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 옥시수산화물층은, 비정질 구조의 산소골격구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법.

청구항 9

금속산화물 소재의 전극; 및

상기 전극의 표면에 위치하는 옥시수산화물층;을 포함하는 것으로,

상기 금속산화물 소재의 전극은 산화철을 포함하는 것이고,

상기 옥시수산화물층은 비정질 인산염층을 도입하는 단계를 거쳐 형성되는 것으로,

옥시수산화철(FeOOH)을 포함하고,

상기 비정질 인산염층의 구조를 통해, 상기 옥시수산화물층은 전극의 표면 상에서 무질서한 산소골격 구조(disordered oxygen skeleton)를 구현하여 암모니아 산화반응의 선택도가 높은 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 옥시수산화물층은 1nm 내지 10nm 두께인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매.

청구항 11

삭제

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 산화철은 능면체 구조인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매.

청구항 13

삭제

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 옥시수산화물층은, 비정질 구조의 산소골격구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속산화물 기반의 전극과 그 표면에 위치하는 금속 인산염박막층을 포함하는 전극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수용액 내의 암모니아 분해반응에서 높은 효율을 가지는 금속산화물 기반의 전극촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수자원을 재사용하기 위해 잔류성 오염물인 폐수 내 암모니아를 효율적으로 제거할 수 있는 기술에 대한 요구가 커지고 있으나, 탈기법(air stripping), 불연속점 염소처리(breakpoint chlorination), 이온교환법, 생물학적 질화탈질법(biological nitrification-denitrification), 오존처리법, 등, 기존의 암모니아 제거방법은 대체로 암모니아 제거 효율이 낮았다.

[0003] 종래, 생물학적 질소 제거방법(생물학적 질화탈질법)은 폐수내 암모니아 농도가 높을 경우, 박테리아의 호기성 및 혐기성 활성이 억제되며, 탈기법은 폐수 내 암모늄 이온을 기체 상태의 암모니아로 전환하는 방법으로 동결기에 효율이 떨어지며 동력소모량이 커져 경제적이지 못하다는 문제점이 있었다.

[0004] 이에 따라 물(H_2O)의 산화반응과 유사한 과정의 전기화학적인 암모니아 산화반응을 이용한 수처리 방법이 주목받게 되었다. 다만, 암모니아 산화반응에 의한 분해반응 공정에 있어서, 암모니아 산화반응이 더 낮은 산화전위값

을 가지므로 높은 에너지 전환 효율을 보일 것이란 기대와는 달리, 종래의 전기화학적 방법은 안정적인 응답전류를 얻기 위해서는 높은 분극전위를 요구하게 되는 한계가 있었다.

[0005] 또한, 일반 금속전극을 분해반응의 전극으로 사용하는 경우에는, 반도체의 특성인 밴드갭을 갖지 않기 때문에, 외부전력에 의존해 산화반응을 일으키며, 이에 따라 높은 과전압을 요구하게 되는 한계가 있었다.

[0006] 이에, 암모니아의 선택적인 산화반응에 의한 분해반응을 유도하여 그 효율을 높임과 동시에, 가해지는 전력을 감소하여 경제성을 향상시키는 폐수 내 암모니아의 분해방법이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2123618호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 폐수 내 암모니아를 효율적으로 제거할 수 있는 광전기화학적 산화반응을 유도하는 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는 금속산화물 소재의 전극을 준비하는 준비단계; 상기 금속산화물 소재의 전극의 표면에 인산염층을 도입하는 인산염층 도입단계; 및 상기 인산염층에 전기화학적 활성화를 진행하여 옥시수산화물층으로 전환하는 옥시수산화물층 전환단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 산화철을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 산화철은 능면체 구조인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 옥시수산화물층은 1nm 내지 10nm 두께인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 인산염층 도입단계의 인산염층은, 일산화철층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 인산염층은 비정질 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 옥시수산화물층은, 옥시수산화철을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 옥시수산화물층은, 비정질 구조의 산소결속구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매 제조방법일 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 실시예는 금속산화물 소재의 전극; 및 상기 전극의 표면에 위치하는 옥시수산화물층을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제공한다.

[0019] 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 옥시수산화물층은 1nm 내지 10nm 두께인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 금속산화물 소재의 전극은, 산화철을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 산화철은 능면체 구조인 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 옥시수산화물층은, 옥시수산화철을 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매일 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 옥시수산화물층은, 비정질 구조의 산소결격구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 실시예에 따르면, 전이금속 기반 산화물 전극이 태양광을 흡수하면, 전자-정공쌍을 형성하며 물(H_2O) 산화반응에 적합한 특성을 보이는 효과를 제공할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 옥시수산화물층은 물(H_2O) 산화반응에 적합한 금속 산화물 전극의 촉매 특성을 개선하여, 암모니아(NH_3) 산화반응에 선택적인 특성을 갖도록 하는 효과를 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명의 효과는 상기 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도1은 본 발명의 일 실시예에 따른, A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 암모니아 광전기분해반응을 도안화한 도면이다.

도2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하는 제조방법을 도식화한 도면이다.

도3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하는 제조방법을 도안화한 도면이다.

도4는 전극의 표면에 인산염박막층의 도입여부 및 전극의 나노형상의 변화를 관찰하기 위한 고배율이미지 촬영 사진(a)과, FePi/ Fe_2O_3 전극의 SEM이미지(b)(c) HR-TEM이미지(d), HAADF-STEM이미지(좌측상단) 및 EDS를 통한 원소별분포를 측정한 도면이다.

도5는 본 실험예2에서 실험한, Fe_2O_3 소재의 전극에 대한 Fe2p(a), FePi/ Fe_2O_3 전극에 대한 Fe2p(b), Fe_2O_3 및 FePi/ Fe_2O_3 전극에 대한 O1s(c), FePi/ Fe_2O_3 전극에 대한 P2p의 고해상도 XPS스펙트럼(d)을 나타내는 도면이다.

도6은 본 실험예3의 실험결과를 나타내는 도면이다.

도7은 본 실험예4의 암모니아 산화반응에 대한 촉매활성을 확인한 실험결과를 나타내는 도면이며, A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 광조사조건(a), 암흑조건(b), Fe_2O_3 소재의 전극의 광조사조건(c), 암흑조건(d)에서 전해질 내 암모니아 존재여부에 따른 CV그래프를 나타내는 도면이다.

도8은 본 실험예4의 전기화학 임피던스분광법을 통한 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 광조사조건(a), 암흑조건(b), Fe_2O_3 소재의 전극의 광조사조건(c), 암흑조건(d)에서 전해질 내 암모니아 존재여부에 따른 Nyquist plot을 나타내는 도면이다.

도9는 실험예5의 각 조건에서 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 시간에 따른 암모니아 분해정도의 도시(a), 자연로그를 이용한 시간에 따른 암모니아 분해정도의 선형화도시(b)를 나타낸 도면이다.

도10은 PEC 조건에서 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 시간에 따른 전류밀도 변화(a), 및 시간에 따른 암모니아 분해정도(b)를 도시화한 도면이다. 이하에서는 도10을 참조하여 설명한다.

도11은 암모니아 산화 반응 후 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 Fe2p의 고해상도 XPS 스펙트

럼(a), O1s의 고해상도 XPS 스펙트럼(b), P2p의 고해상도 XPS 스펙트럼(c), N1s의 고해상도 XPS 스펙트럼(d)을 나타내는 도면이다.

도12는 FePi/Fe₂O₃ 전극에 대한 전해질내 암모니아 존재여부에 따른 CV 그래프를 나타내는 도면이다.

도13은, A-Fe₂O₃ 소재의 전극에 대한 전해질 내 암모니아 존재여부에 따른 CV 그래프(a), Fe2p의 고해상도 XPS 스펙트럼(b), O1s의 고해상도 XPS 스펙트럼(c)을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0029] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0030] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다." 또는 "가지다." 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는, "B/A 소재의 전극"이라는 형식의 표현은, A소재의 전극 상에 B소재의 물질이 증착된 형태를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 종래기술의 단점을 해결하기 위해, 본 발명의 일 실시예에서는, 금속산화물 기반의 전극과, 상기 전극의 표면 상에 위치하는 옥시수산화물층을 포함하는 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제공한다.
- [0033] 이때, 상기 옥시수산화물층은 비정질 인산염층을 도입하는 단계를 거쳐 형성되는데, 이러한 비정질 인산염층의 구조를 통해 옥시수산화물층은 전극의 표면 상에서 무질서한 산소골격 구조(disordered oxygen skeleton)를 구현하게 되고, 상기 무질서한 산소골격구조를 통해 암모니아 산화반응의 선택도가 높아지도록 한다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 의해 제공되는, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 이용하여, 암모니아산화 반응공정을 설명한다.
- [0035] 도1은 본 발명의 일 실시예에 따른, A-FePi/Fe₂O₃ 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 암모니아 광전기화학적 분해반응을 도안화한 도면이며, 이하에서는 도1을 참조하여 암모니아 광전기화학 분해반응의 반응공정을 설명한다.
- [0036] 도1을 통해 알 수 있듯이, 상기 본 발명의 일 실시예에 따라, 암모니아산화반응에 사용되는 Fe₂O₃ 소재의 전극의 표면 상에 비정질의 인산화철층(FePi)을 도입한 뒤, 전기화학적 활성화 과정을 거쳐 이를 옥시수산화층(FeOOH)으로 전환하는 경우, 상기 옥시수산화층이 수계 암모니아가 효과적으로 흡착될 수 있는 활성자리를 제공하게 되며, 이를 통해 FeOOH-NH₃(ads)를 형성하게 된다. 이후 수용액 상태에서 탈수반응이 진행하며 FeO-NH₂(ads)로 반응이 진행하며, 향후 다시 FeO-N₂H₄(ads)로 반응이 진행하게 된다. 상기 공정을 지나 용액 내의 OH⁻와의 반응이 진행하게 되는 바, 최종적으로 별도의 할로젠 중간체가 반응에 참여하지 않으며 질소만이 생성되는 광전기화학적 암모니아의 산화반응이 효과적으로 종결하게 된다.
- [0037] 상기 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속산화물 기반의 전극은 전이금속산화물을 기반으로 하는 전극을 포함할 수 있으며, 철(Fe)을 포함하는 금속산화물 기반의 전극을 사용할 수 있다. 그러나, 상기 철(Fe)에 한정되는 것은 아니며, 전이금속산화물에 사용되는 공지의 금속이라면 제한 없이 이용될 수 있을 것이다.
- [0038] 또한, 산화철(α -Fe₂O₃)은 독성이 없으며 지각에 풍부한 원소로 구성되고, 높은 광화학 안정성과 좁은 밴드갭(1.9~2.2eV), 적절한 전자띠구조(electronic band structure)를 가지므로 광전기화학적 물 분해전극으로 적절

한 물질이므로, 상기 철을 포함하는 금속산화물 기반의 전극은, 산화철을 포함하는 전극일 수 있으며 바람직하게는 상기 산화철은 능면체 구조를 가지는 산화철을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 산화철에 한정되지 아니하며, 능면체 구조로 한정되는 것도 아니한다. 또한, 물질의 독성, 물질의 전기적 특성, 물질의 경제성 등을 고려하여 본 발명의 효과의 제공을 위한 전이금속 산화물 화합물은 본 발명의 권리범위에 모두 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0040] 도2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하는 제조방법을 도식화한 도면이다.

[0041] 도3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하는 제조방법을 도안화한 도면이다. 이하에서는 도2와 도3을 참조하여 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하는 제조방법을 설명한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에서 제공하는 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 제조방법은, 금속산화물 소재의 전극(100)을 준비하는 단계, 상기 전극의 표면 상에 비정질 인산염층(200)을 도입하는 단계(S100), 및 상기 비정질 인산염층을 옥시수산화물층(300)으로 전환하는 단계(S200)를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0043] 상기 비정질 인산염층을 거쳐 생성된 옥시수산화물층은, 상기 전극의 표면 상에서 무질서한 산소골격 구조(disordered oxygen skeleton)를 구현하게 되고, 상기 무질서한 산소골격구조를 통해 암모니아 산화반응의 선택도가 높아지도록 한다.

[0044] 또한, 상기 금속산화물 기반의 전극의 표면 상에 비정질 인산염층을 도입하는 단계(S100)는, 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정을 이용할 수 있으며, 상기 비정질 인산염층은 1nm 내지 10nm 두께를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 CVD과정에서, 전구체양, 반응온도, 반응압력, 반응시간 등의 조건에 따라 비정질 인산염층의 두께와 그 균일성을 제어할 수 있으며, 이에 따라 최종제품인 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 촉매특성 및 성능을 제어할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 비정질 인산염층을 옥시수산화물층으로 전환하는 단계(S200)는, 전기화학적 활성화 과정을 이용할 수 있다. 인산염층은 전기화학적 활성화 과정을 통해 전해질 내의 수산화이온과 반응을 하여 산소골격구조를 가지게 될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 전기화학적 활성화 과정에서 가해지는 전압범위, 반복실행 횟수, 전해질의 종류 등을 제어함으로써 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 촉매특성 및 그 성능 역시 제어할 수 있게 된다.

[0048] 또한, 상기 인산염층은 비정질 구조를 포함할 수 있고, 옥시수산화물층은 무질서한 산소골격구조를 포함할 수 있다.

[0050] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 하지만 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 제조예1

[0053] 본 제조예1에서는, 능면체구조의 산화철(rhombohedral Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 소재의 전극을 이용한 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하였다.

[0054] 본 제조예1에서는, 수열합성법을 통하여 산화철 소재의 전극을 제조하는 단계, 상기 제조된 산화철 소재의 전극의 표면에 CVD과정을 통해 비정질 인산화철층(FePi 층)을 균일하게 증착하여 $\text{FePi}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소재의 전극을 제조하는 단계, 및, 상기 제조된 $\text{FePi}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소재의 전극의 인산염층을 전기화학적 활성화 과정을 통해 옥시수산화철(FeOOH) 형태로 전환하는 단계를 거쳐 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매를 제조하였다. 구체적인 제조과정은 하기 제조과정과 같다.

[0056] 제조예1.1

[0057] 본 제조예1.1에서는 수열합성방법을 통해 산화철 소재의 전극을 제조하였다. 구체적인 제조과정은 하기 과정과 같다.

[0058] 1) 1.35g의 염화철 육수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 0.9g의 요소(urea)를 포함하는 30mL의 수용액을 제작

[0059] 2) 상기 수용액을 50mL 용량의 Teflon autoclave 반응기에 담은 뒤, 110℃의 오븐에서 6시간 수열합성을

진행

3) 전기로에서 550℃에서 2시간 열처리와 이어지는 800℃에서 20분 열처리

상기 과정을 거치면, 최종적으로 α -Fe₂O₃ 소재의 전극을 합성할 수 있다.

제조예1.2

본 제조예 1.2에서는 상기 제조예1.1을 통해 합성된 α -Fe₂O₃소재의 전극의 표면에, CVD과정을 통해 α -Fe₂O₃소재의 전극의 표면에 비정질 인산화철층을 균일하게 증착하여, FePi/ α -Fe₂O₃ 소재의 전극을 합성하였다. 구체적인 제조과정은 하기 과정과 같다.

1) 50mg의 하이포아인산화나트륨 일수화물(NaH₂PO₃H₂O)을 증착관 내 가스 유출구와 적절히 떨어짐과 동시에 α -Fe₂O₃ 소재의 전극과 일정 거리를 두도록 위치시킴.

2) 이후 아르곤(Ar) 분위기에서 2시간 동안 300℃의 열처리 과정을 진행

상기 과정을 거치면, 최종적으로 α -Fe₂O₃소재의 전극과 α -Fe₂O₃소재의 전극의 표면에 비정질 인산화철층을 균일하게 증착되도록 하여, FePi/ α -Fe₂O₃ 소재의 전극을 합성할 수 있다.

제조예1.3

본 제조예1.3에서는, 상기 제조예1.2를 통해 증착한 비정질 인산염층인 일산화철층을 전기화학적 활성화 과정을 통해 옥시수산화철(FeOOH)층 형태로 전환하였다.

구체적인 제조방법으로는, pH14의 1M 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 전해질로 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수차례 반복하였다. 또한 상기과정은, 3전극 시스템에서 이루어졌으며, 작업전극(working electrode)으로는 상기 제조예2에서 합성한 FePi/ α -Fe₂O₃ 소재의 전극, 상대전극(counter electrode)으로는 백금(Pt), 기준전극(reference electrode)으로는 염기성 용액용인 Hg/HgO전극을 사용하였다.

상기 과정을 통해, 활성화(activated)된 FePi/ α -Fe₂O₃ 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매(A-FePi/Fe₂O₃)를 제작하였다.

실험예1

본 실험예1에서는 상기 제조예1에서 제조된 FePi/ α -Fe₂O₃ 소재의 전극(A-FePi/Fe₂O₃)을 포함하는 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매에서, CVD과정을 통해 α -Fe₂O₃소재의 전극의 표면에 FePi층이 균일하게 수 나노미터 두께로 증착되었는지 확인하기 위해, 계방사주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)과 고분해능-투과전자현미경(High Resolution-Transmission Electron Microscope, HR-TEM) 및 고각산란암시야-주사투과전자현미경(High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)을 통한 에너지분산 분광 원소분포 측정(Energy Dispersive Spectroscopy elemental mapping, EDS elemental mapping)으로 분석하였다.

도4는 전극의 표면에 인산염박막층의 도입여부 및 전극의 나노형상의 변화를 관찰하기 위한 고배율이미지 촬영 사진(a)과, FePi/Fe₂O₃ 전극의 SEM이미지(b)(c) HR-TEM이미지(d), HAADF-STEM이미지(좌측상단) 및 EDS를 통한 원소별분포를 측정한 도면이다. 이하에서는 도4를 참조하여 본 실험예를 설명한다.

도4(a) 통해 알 수 있듯이, 제조예1에서 합성된 상기 FePi/ α -Fe₂O₃ 소재의 전극의 FESEM 분석 결과, 상기 전극 촉매는 α -Fe₂O₃ 소재의 전극과 상이한 이형 구조가 아닌 기존 α -Fe₂O₃ 소재의 전극과 유사한 나노로드구조 형상을 보이고 있음을 확인하였다.

또한, 도4(b)(c)를 통해 알 수 있듯이, HR-TEM 이미지에서 상기 전극촉매는 격자무늬(lattice fringe)의 거리가 0.25nm인 (110)면의 α -Fe₂O₃ 소재의 전극의 표면에, 약 5nm 두께의 비정질 FePi박막이 균일하게 도포되었으며 있으며, 인산이온이 전극의 표면에 성공적으로 증착되었음을 알 수 있다.

또한, 도4(d)를 통해 알 수 있듯이, 상기 결과는 EDS elemental mapping를 통 함께 재차 확인할 수 있다.

[0081] **실험예2**

[0082] 본 실험예2에서는, 금속 인산염박막층의 도입 전후로 전극의 표면의 원소간 결합상태의 변화를 분석하였다.

[0083] 도5는 본 실험예2에서 실험한, Fe_2O_3 소재의 전극에 대한 $\text{Fe}2p(a)$, $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 전극에 대한 $\text{Fe}2p(b)$, Fe_2O_3 및 $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 전극에 대한 $\text{O}1s(c)$, $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 전극에 대한 $\text{P}2p$ 의 고해상도 XPS스펙트럼(d)을 나타내는 도면이다. 이하에서는 도5를 참조하여 실험예2를 설명한다.

[0084] 도5를 통해 알 수 있듯이, 금속 인산염박막층의 도입 전 관찰되지 않던 Fe-O-P 결합이 도입 후 도5(b)(c)(d)에서 확인되었으며, 특히 도5(c)에서 $\text{Fe-Pi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서 Fe-O 결합보다 Fe-O-P 결합이 지배적으로 관찰되었다. 이를 통해 전극 표면에 인산이온이 성공적으로 증착되어 결합을 형성하는 것을 알 수 있다.

[0086] **실험예3**

[0087] 본 실험예3에서는, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소재의 전극의 표면에 도입된 FePi 인산염층이 전기화학적 활성화를 거침에 따라 전극의 표면의 원소 간 결합상태의 변화를 측정하였다.

[0088] 도6은 본 실험예3의 실험결과를 나타내는 도면이다. 이하에서는 도6을 참조하여 전기화학적 활성화에 따른 전극의 표면의 원소간 결합상태의 변화에 대하여 설명한다.

[0089] 도6에서 알 수 있듯이, 도6(a)에서 20회 반복된 순환 전압전류법(CV cycle)을 거쳐 전기화학적으로 활성화된 전극측매(A- $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$)에 대해 XPS스펙트럼을 분석하여 도6(b)(c)(d)로 나타내었다. 상기 전기화학적 활성화를 거침에 따라, 전극의 표면의 원소 간 결합상태는 도5에서 확인한 $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 과 달리, 도6(b)에서 옥시수산화층을 지시하는 Fe-OOH 결합이 관찰되었다. 특히, 도6(c)에서 알 수 있듯이, 전기화학적 활성화 후 Fe-O-P 결합보다 Fe-O 결합이 지배적으로 변화함으로써 옥시수산화층(FeOOH)가 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있다.

[0091] **실험예4**

[0092] 본 실험예4에서는, 상기 제조예1에서 합성된 A- $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 광전기화학 및 전기화학적 전극측매의 광전기화학적 촉매특성이, 경쟁적인 물의 산화반응에 비하여 암모니아 산화반응에 선택적임을 확인하기 위해, 전해질 내 암모니아의 존재여부에 따라 나타나는 광전기화학적 응답전류를 순환전압전류법을 통해 확인하였다.

[0093] 도7은 본 실험예4의 암모니아 산화반응에 대한 촉매활성을 확인한 실험결과를 나타내는 도면이며, A- $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 광전기화학 및 전기화학적 전극측매의 광조사조건(a), 암흑조건(b), Fe_2O_3 소재의 전극의 광조사조건(c), 암흑조건(d)에서 전해질 내 암모니아 존재여부에 따른 CV그래프를 나타내는 도면이다.

[0094] 도8은 본 실험예4의 전기화학 임피던스분광법을 통한 A- $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 광전기화학 및 전기화학적 전극측매의 광조사조건(a), 암흑조건(b), Fe_2O_3 소재의 전극의 광조사조건(c), 암흑조건(d)에서 전해질 내 암모니아 존재여부에 따른 Nyquist plot을 나타내는 도면이다.

[0095] 이하에서는 도7과 도8을 참조하여 설명한다.

[0096] 본 실험예4에서는 전극측매 표면반응 성능을 개선을 확인하기 위해 전기화학 임피던스분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 통해 Nyquist Plot을 도출하여 전하전달저항(R_{ct})의 변화를 확인하였다. 기준 전해질로 0.1M의 수산화나트륨 수용액을 사용하였으며, 이를 통해 물 산화반응에 대한 촉매특성을 확인할 수 있었다.

[0097] 암모니아 산화반응에 대한 촉매특성을 확인하기 위해, 기준 전해질에 암모니아수를 첨가하여 암모니아 이온의 농도가 500ppm인 0.1M의 수산화나트륨 수용액을 사용하였다. 3전극 시스템에서 작업전극으로 A- $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 광전기화학 및 전기화학적 전극측매, 상대전극으로 백금(Pt wire), 기준전극으로 염기성 용액용인 Hg/HgO 전극을 사용하였다.

[0098] 순환전압전류법 실험결과, A- $\text{FePi}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 광전기화학 및 전기화학적 전극측매에 빛을 조사하였을 때 암모니아가 첨가된 전해질에서 기준 전해질에 비해 높은 전류밀도를 보였으며, 이는 광전기화학적 암모니아 산화반응 촉매로서의 전극측매 특성을 확인하였다.

- [0099] 또한, EIS 실험 결과, Nyquist plot을 통해 Fe_2O_3 소재의 전극은 전해질에 따라 반원의 개형이 차이가 없으나, A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매는 암모니아가 첨가된 전해질에서 반원이 커짐을 확인하였다. A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 증가한 R_{ct} 값을 통해, 본 발명의 기술을 적용하여 암모니아가 전극의 표면에서 물과 경쟁적으로 흡착될 수 있도록 촉매 특성이 개선됨을 확인하였다.
- [0101] **실험예5**
- [0102] 본 실험예5에서는, 광촉매적(PC, photo-catalytic), 전기촉매적(EC, electro-catalytic), 광전기화학 촉매적(PEC, photoelectrochemical-catalytic) A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 암모니아 산화성능을 확인하기 위해, 시간에 따른 분해정도를 UV-VIS 장비(UV-visible spectroscopy)를 이용해 측정하였다.
- [0103] 도9는 실험예5의 각 조건에서 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 시간에 따른 암모니아 분해정도의 도시(a), 자연로그를 이용한 시간에 따른 암모니아 분해정도의 선형화도시(b)를 나타낸 도면이다.
- [0104] 이하에서는 도9를 참조하여 실험예5를 설명한다.
- [0105] 본 실험예5에서는, 전극의 광전기화학적(PEC), 광촉매적(PC), 전기화학적(EC) 암모니아 산화 반응에 대한 반응속도차수 및 반응계수를 확인하기 위해 실험을 진행하였고, 도9를 통해 알 수 있듯이, 광전기화학적 암모니아 산화실험 결과, RHE 기준 1.23V로 3시간 동안 약 54.4%의 암모니아가 분해되었으며 광촉매적 실험에서 약 32.0%, 전기 촉매적 실험에서 22.6%로 광전기화학적 촉매로 적합한 양상을 보였다.
- [0107] **실험예6**
- [0108] 본 실험예6에서는, A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 장시간 암모니아 산화에 대한 안정성 및 성능평가의 실험을 하였다.
- [0109] 도10은 PEC 조건에서 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 시간에 따른 전류밀도 변화(a), 및 시간에 따른 암모니아 분해정도(b)를 도시화한 도면이다. 이하에서는 도10을 참조하여 설명한다.
- [0110] 도10을 통해 알 수 있듯이, A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매는, 장시간의 암모니아 산화반응을 진행하는 경우 9시간 동안 이루어진 광전기화학적 암모니아 산화실험에서 90%에 가까운 제거 효율을 나타냈다. 또한, 반응이 진행됨에 따라 전해질 내 암모니아의 농도가 일정 수준 이하로 떨어진 뒤, 물의 산화반응과 경쟁이 심화되어 반응 상수가 줄어드는 경향을 보인다.
- [0112] **실험예7**
- [0113] 본 실험예7에서는, 암모니아 산화반응 이후 변화된 전극의 표면의 원소간 결합 상태를 분석하였다.
- [0114] 도11은 암모니아 산화 반응 후 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 Fe2p의 고해상도 XPS 스펙트럼(a), O1s의 고해상도 XPS 스펙트럼(b), P2p의 고해상도 XPS 스펙트럼(c), N1s의 고해상도 XPS 스펙트럼(d)을 나타내는 도면이다. 이하에서는 도11을 참조하여 설명한다.
- [0115] 도11을 통해 알 수 있듯이, 암모니아 산화반응 이후, 상기 A-FePi/ Fe_2O_3 광전기화학 및 전기화학적 전극촉매의 표면에 질소가 결합하여 성능을 저해하는 poisoning현상이 나타나지 않는 안정한 전극임을 확인하였다.
- [0116] 또한, O1s 스펙트럼(b)과 P2p 스펙트럼(c)을 통해, 암모니아 산화반응 과정에서 인산이온이 옥시수산화 라디칼로 지속해서 전환됨을 확인하였다. 이를 통해, 전극의 표면은 암모니아가 흡착될 수 있는 활성자리를 계속해서 제공하여, 반응이 장시간 이어질 수 있는 역할을 수행함을 알 수 있다.
- [0118] **비교예1**
- [0119] 본 비교예1에서는, 금속 인산염박막층 도입 후 전기화학적 활성화 단계를 거치지 않은 전극의 암모니아 산화 반응에 대한 촉매 활성을 확인하였다.
- [0120] 도12는 FePi/ Fe_2O_3 전극에 대한 전해질내 암모니아 존재여부에 따른 CV 그래프를 나타내는 도면이다. 이하에서는 도12를 참조하여 설명한다.
- [0121] 본 비교예1에서는, 본 실험의 목적인 전기화학적 활성화 과정의 필요성을 확인하기 위해 전기화학적 활성화 과

정을 생략한 FePi/Fe₂O₃ 전극을 합성하였고, 전해질내 암모니아 존재여부에 따라 나타나는 광전기화학적 응답 전류를 순환전압전류법을 통해 확인하였다.

[0122] 실험결과, 빛을 조사하였을 때 전해질 내 암모니아 존재 여부에 상관없이 응답전류가 유사하게 나타나, 암모니아 산화반응에 대한 선택적 촉매 특성이 없음을 확인하였다.

[0123] 즉, 전기화학적 활성화 과정이 비정질 인산염층 도입과 복합적으로 암모니아 산화촉매 특성을 발현하는 데 필요한 단계임을 확인하였다.

[0124] 비교예2

[0125] 본 비교예2에서는, 본 실험의 목적인 인산염 도입의 필요성을 확인하기 위해 금속 인산염박막층을 도입하지 않은 전극의 전기화학적 활성화 이후 암모니아 산화반응에 대한 촉매활성을 확인하였다.

[0126] 도13은, A-Fe₂O₃ 소재의 전극에 대한 전해질 내 암모니아 존재여부에 따른 CV 그래프(a), Fe2p의 고해상도 XPS 스펙트럼(b), O1s의 고해상도 XPS 스펙트럼(c)을 나타내는 도면이다. 이하에서는 도13을 참조하여 설명한다.

[0127] 도13을 통해 알 수 있듯이, 금속 인산염박막층을 도입하지 않은 전극의 경우, 전기화학적 활성화 공정을 거친 이후 암모니아 산화반응을 진행하는 경우, 빛을 조사하였을 때 전해질 내 암모니아 존재 여부에 상관없이 응답전류가 유사하게 나타나, 암모니아 산화반응에 대한 선택적 촉매 특성이 없음을 확인하였다. 또한, 전극 표면의 원소간 결합상태 역시 앞서 설명한 Fe₂O₃ 소재의 전극과 동일한 특성을 보임을 확인할 수 있다.

[0128] 즉, 비정질 인산염층 도입이 전기화학적 활성화 과정과 복합적으로 암모니아 산화촉매 특성을 발현하는 데 필요한 단계임을 확인하였다.

[0130] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0131] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

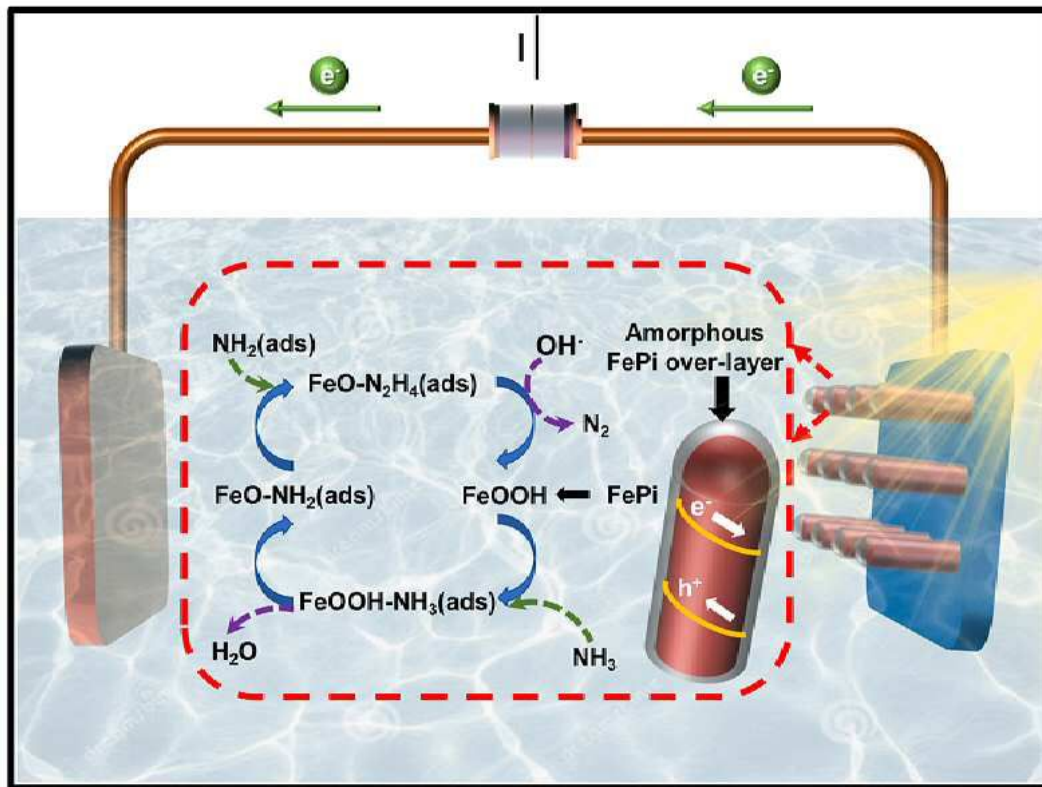
[0133] 100 : 금속산화물 소재의 전극

200 : 비정질 인산염층

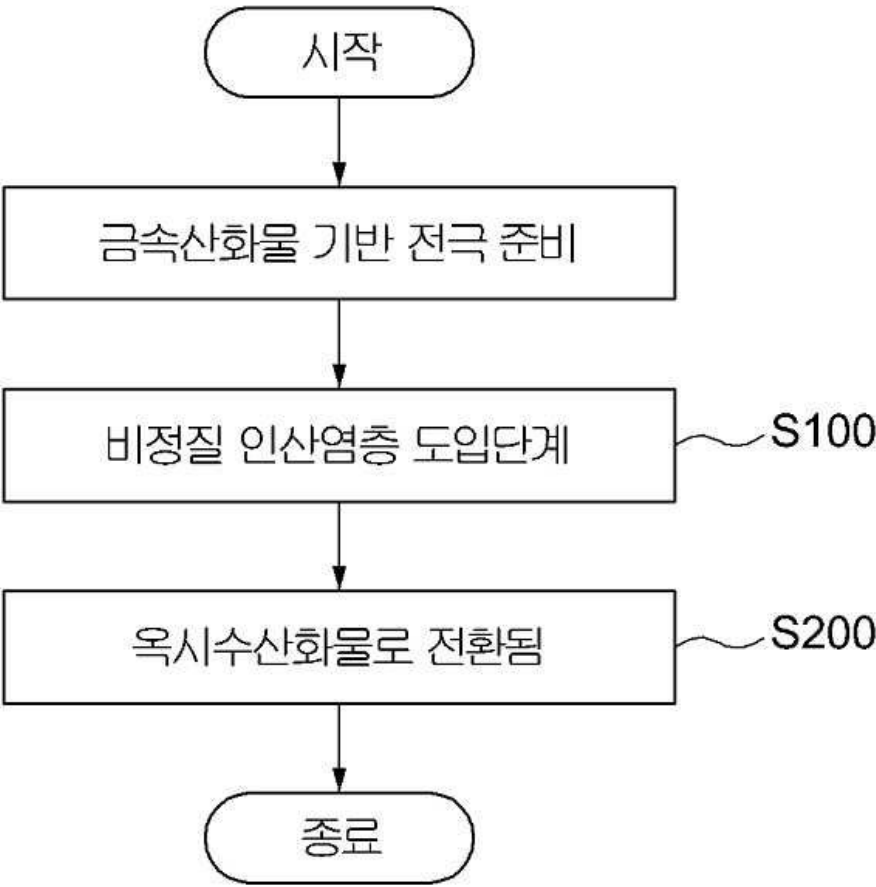
300 : 옥시수산화층

도면

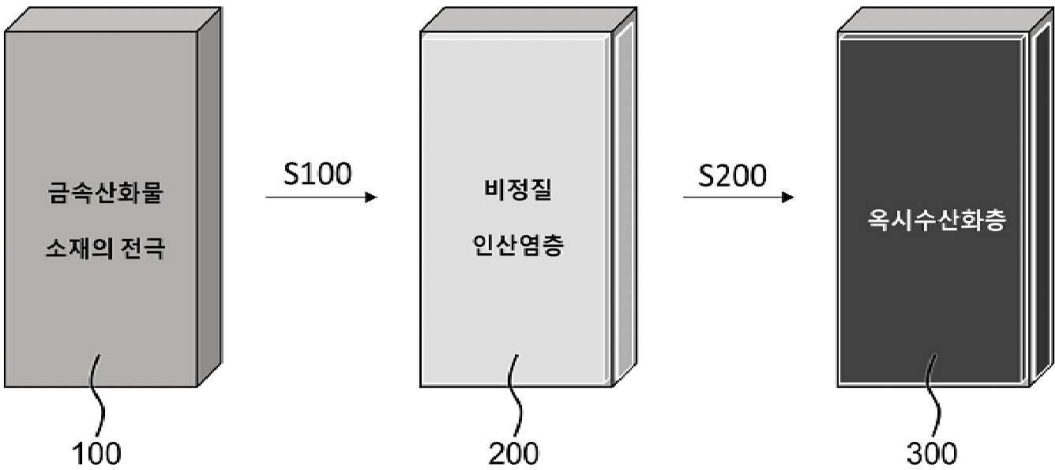
도면1



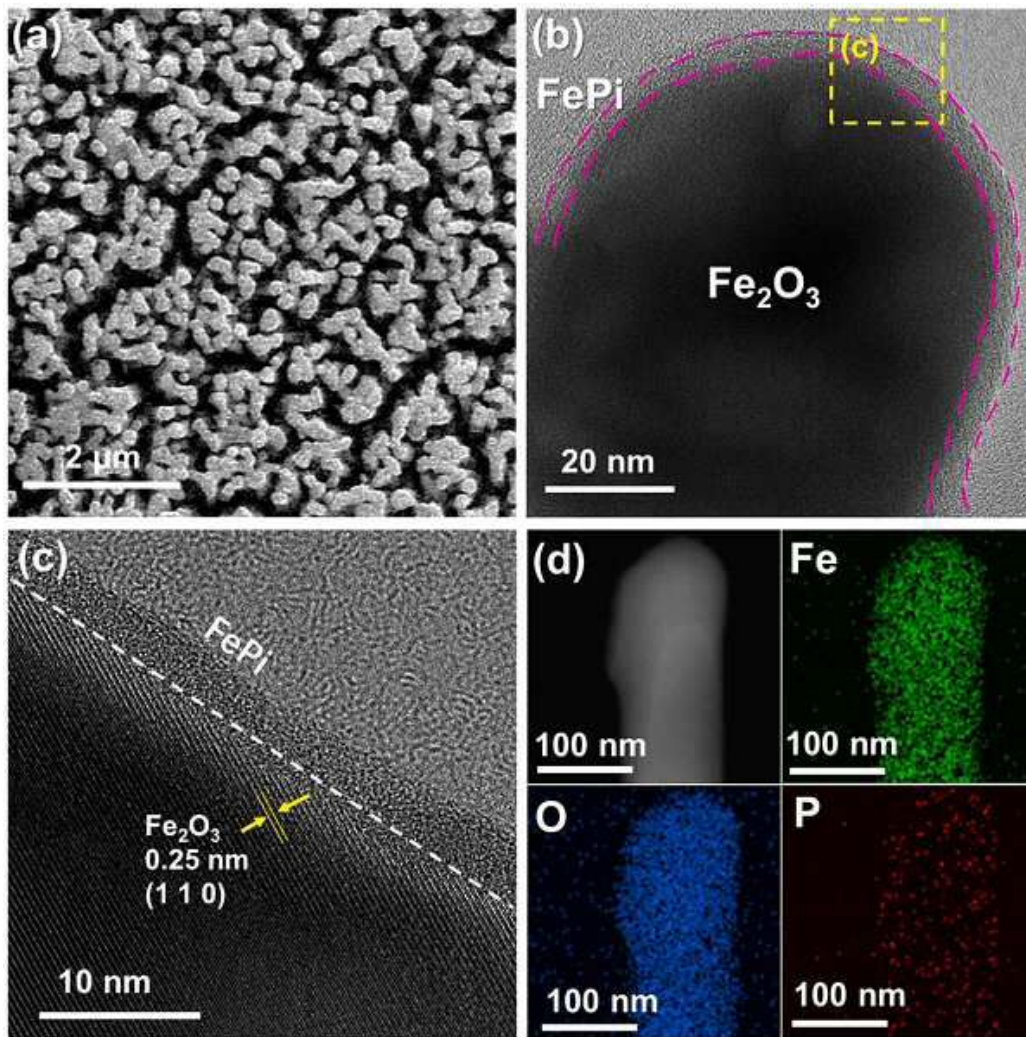
도면2



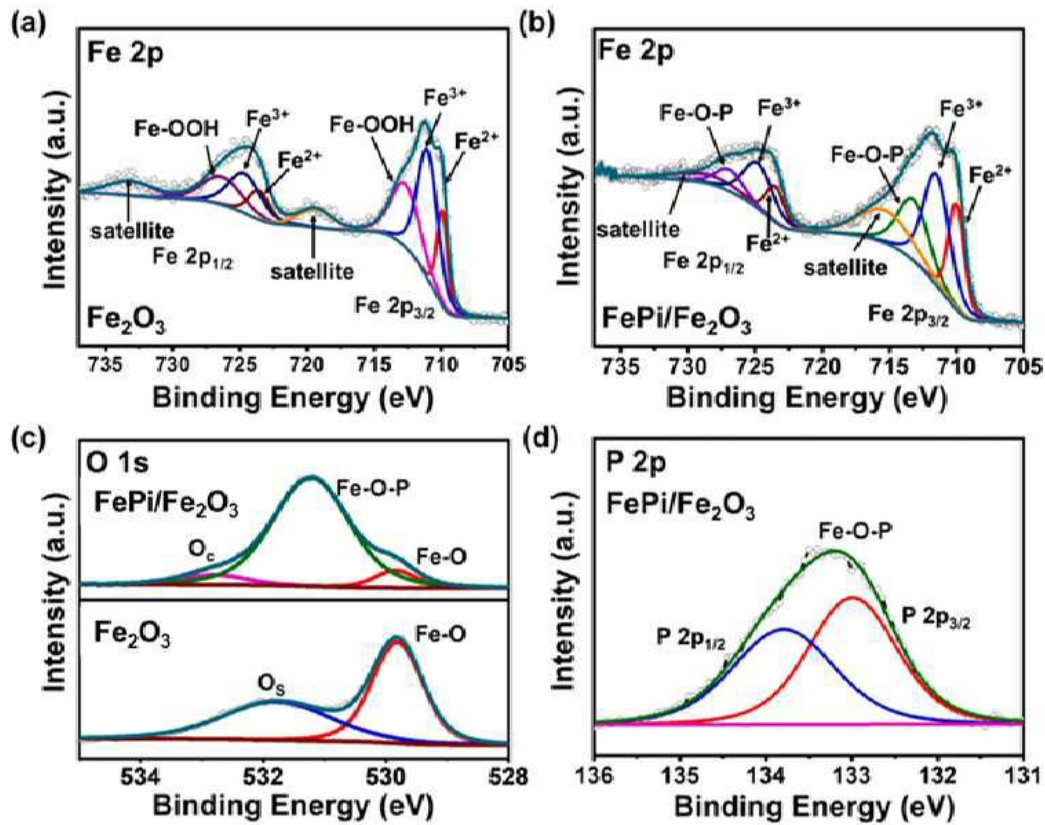
도면3



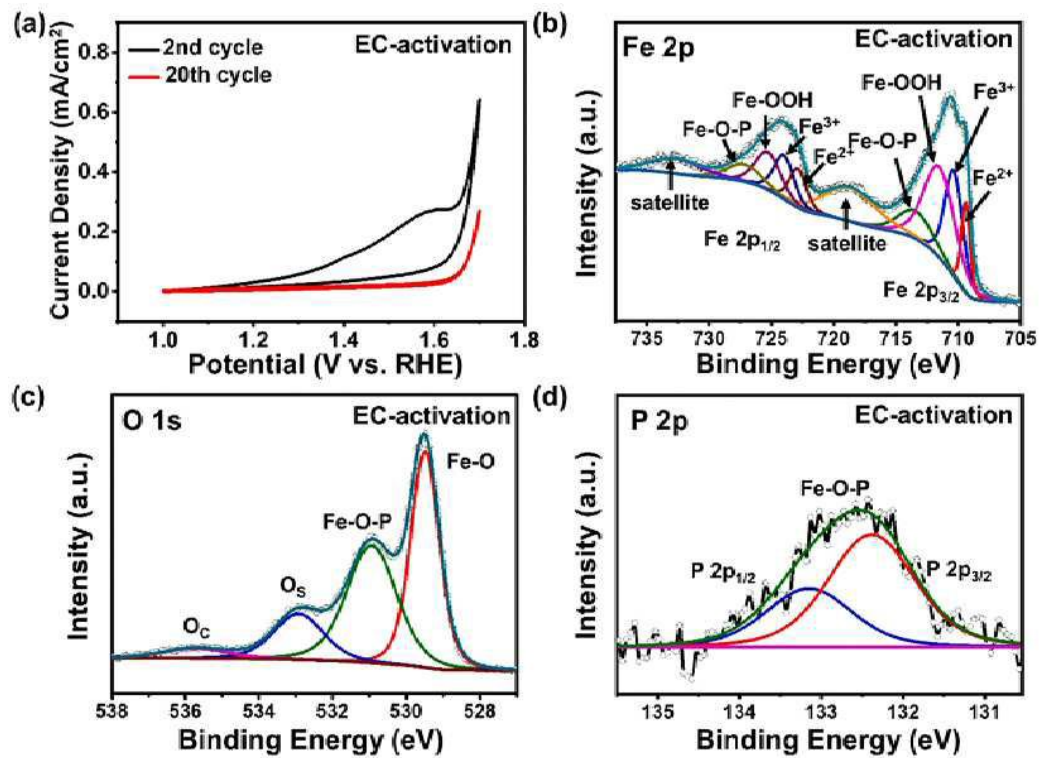
도면4



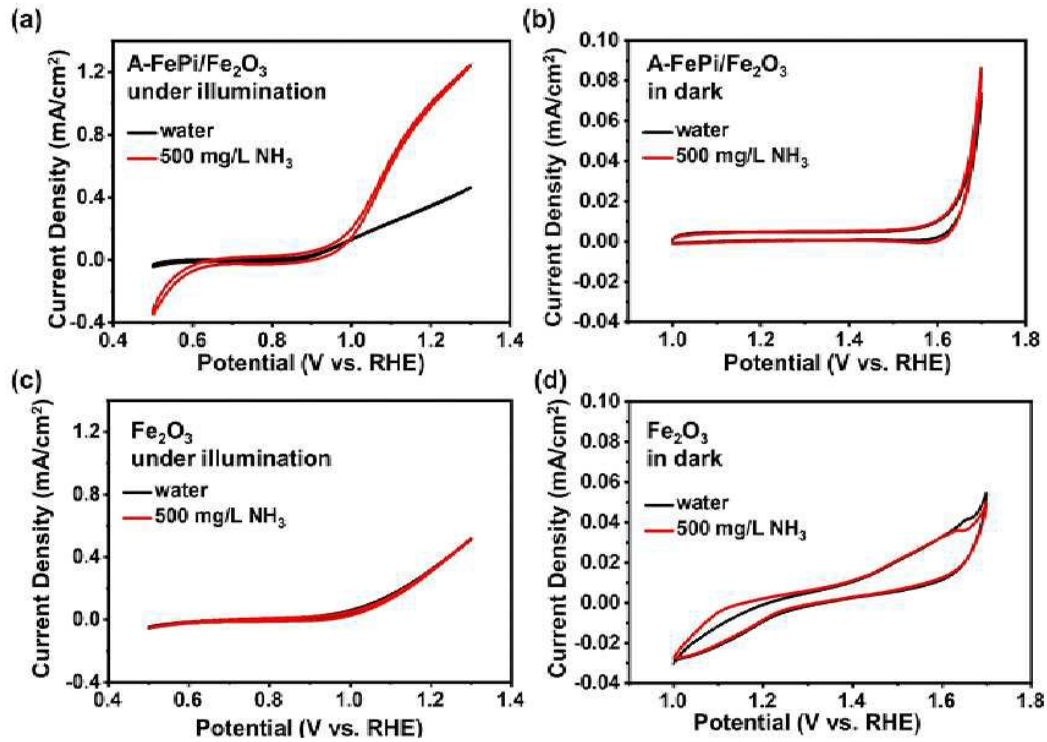
도면5



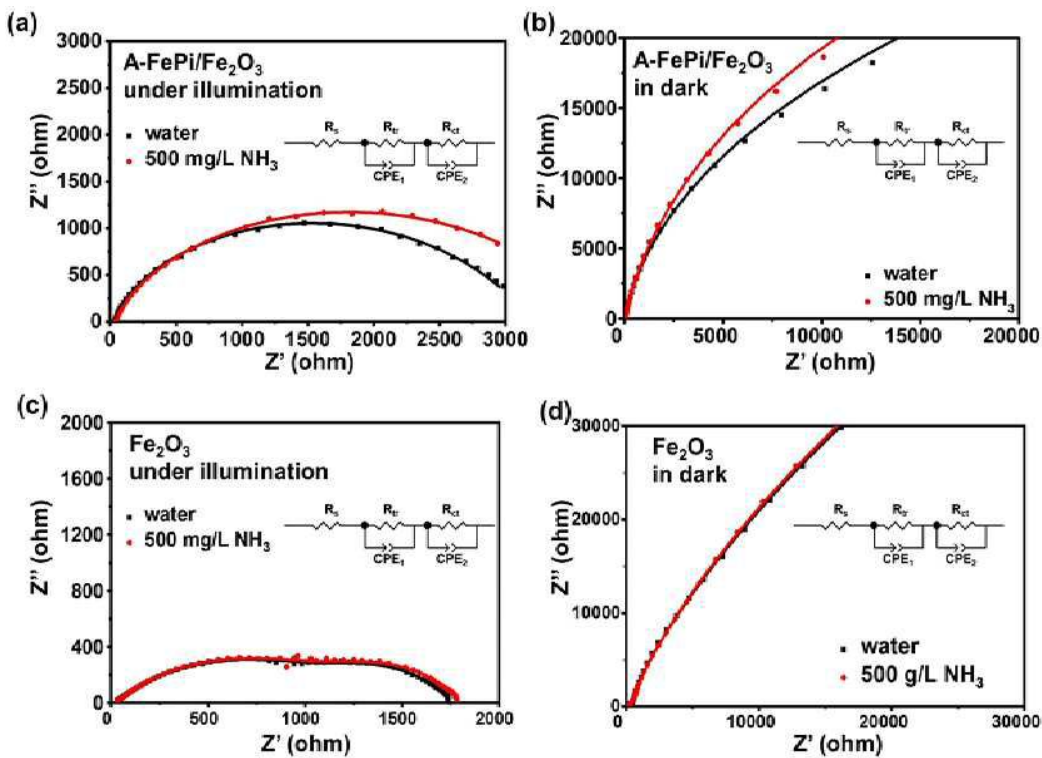
도면6



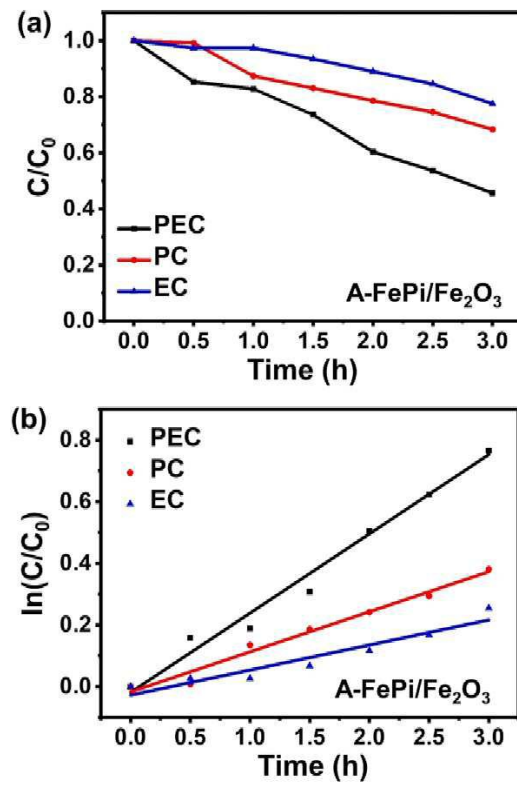
도면7



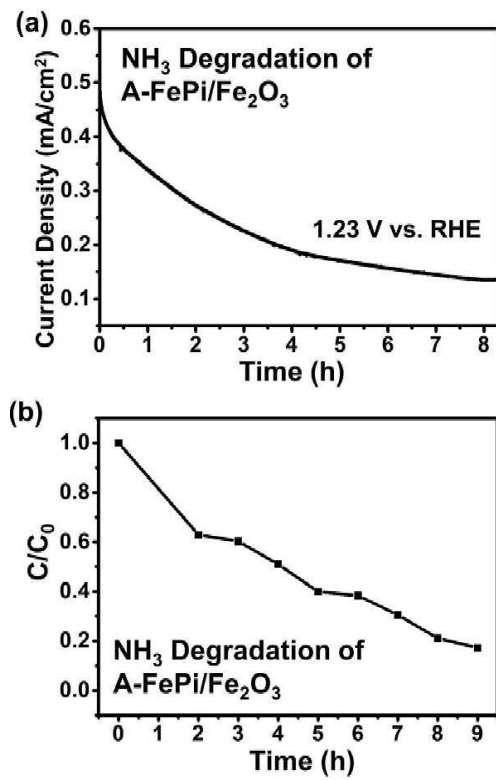
도면8



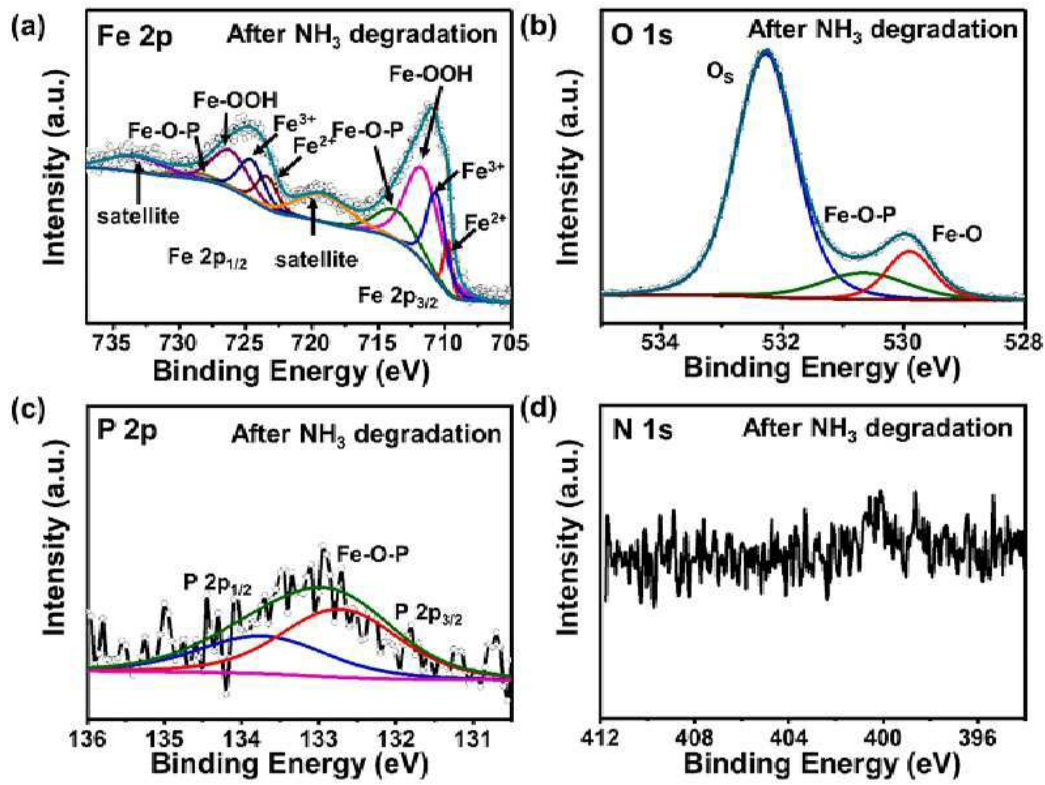
도면9



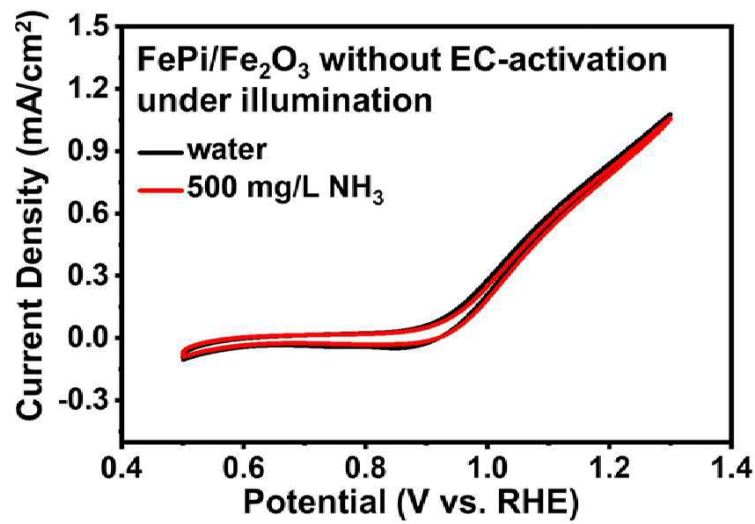
도면10



도면11



도면12



도면13

