

Electrospinning Method 기반 CNF의 물성분석과 전기분해 공정에서 전극으로의 응용

황인혁 · 최성열 · 이상현 · 이예환 · 이상문* · 김성철*[†] · 김성수*[†]

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2017년 2월 7일 접수, 2017년 2월 26일 심사, 2017년 3월 14일 채택)

Electrospinning Method-based CNF Properties Analysis and Its Application to Electrode in Electrolysis Process

In-Hyuck Hwang, Sung-Yeol Choi, Sang Hyun Lee, Ye-Hwan Lee,
Sang Moon Lee*, Sung-Chul Kim*[†], and Sung Su Kim*[†]

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 96 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea

(Received February 7, 2017; Revised February 26, 2017; Accepted March 14, 2017)

초 록

본 연구에서는 electrospinning method의 공정변수를 다르게 하여 CNF (carbon nanofiber)를 제조하였다. 제조된 CNF의 섬유 형태, 직경 등의 변화를 SEM 분석을 통해 관찰하였으며 인가전압, TCD (tip to collector distance), 고분자 용액의 농도, 열처리 단계가 CNF 물성을 형성함에 있어 주요한 영향인자임을 확인하였다. 또한 서로 다른 물질로 제조된 CNF를 전기분해 공정의 전극으로 적용하여 toluene의 제거 효율을 비교하였고, 이를 통해 anode 뿐만 아니라 cathode 역시 전기분해 효율에 직접적인 영향을 미침을 확인하였다.

Abstract

In this study, CNF (carbon nanofiber) was prepared with different process variables of electrospinning method. Morphology of CNF was observed by SEM, and main parameters to form the CNF were applied voltage, TCD, polymer concentration and heat treatment condition. Comparison of toluene removal efficiency, as applying the prepared CNF to electrodes of an electrolysis process, showed the direct effect of cathode on electrolysis as well as anode.

Keywords: VOCs (volatile organic compounds), electrospinning, carbon nanofiber, electrode, cathode

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 각종 산업현장에서 다량의 산업폐수가 발생하여 수계에 지속적으로 오염부하를 가중시키고 있다. 각종 산업현장에서 발생하는 산업폐수에는 인 화합물, 질소 화합물, 생분해성 유기 화합물 등 보편적인 오염물뿐만 아니라 휘발성유기화합물(VOCs), 프탈레이트류, 다환방향족탄화수소 등의 미량의 유해물질이 포함되어있다[1]. 특히 석유, 페인트, 자동차산업 등 유기용제를 사용하는 산업현장에서는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌을 포함한 VOCs가 다양한 형태로 배출되고 있다[2]. 이에 따라 기존의 생물학적, 물리화학적 처

리방법으로는 미량 오염물질의 제거 효율에 한계점이 존재하여 완전한 해결이 어려운 실정이다.

세계보건기구(WHO)에서는 약 700여 가지의 VOCs 물질이 존재하고, 그중 발암성 물질, 변이원성물질 등 다양한 유독 물질이 음용수에 포함되어 있다고 보고하였다[3]. 이 중에서 현재까지 측정 및 검출된 바 있는 VOCs 물질은 약 300여 종이고, 약 70여 종에 대하여 미국 환경보호청(US EPA)과 미국 국립과학아카데미(the national academy of science)에서 평가한 결과, 보건과 관련하여 우선적으로 고려해야 할 물질로 30여 종을 선정하였으며 매년 그 항목 수를 늘려가고 있다. VOCs는 대기, 수질 등 다양한 계 내에서 확인되고 있으며, 생물학적 환경에서 뿐만 아니라 공중보건에서도 VOCs와 VOCs의 2차적인 반응 생성물의 위험이 점차 증가하고 있는 실정이다[4]. 이러한 VOCs를 제거하기 위하여 물리적, 화학적 생물학적 방법 등 다양한 연구가 진행되어왔다.

첫 번째로 VOCs 물질을 제거하기 위한 물리화학적 방법에서는 폐수를 중화시키기 위해 산 또는 알칼리를 사용하고, 일반적으로 응집

[†] Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 94 San, Iui-dong,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Republic of Korea
Tel: +82-31-257-7689, +82-31-249-9741
e-mail: mac40@hanmail.net, sskim@kyonggi.ac.kr

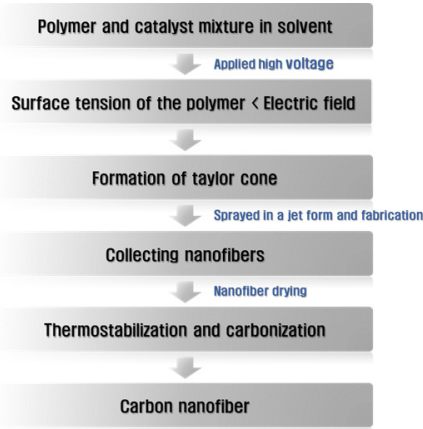


Figure 1. Manufacturing step of carbon nanofiber.

제를 사용하여 응집, 침전을 거친 후 처리한다. 하지만 물리화학적 방법에서는 약품 첨가의 필요와 더불어 다량 생성된 불용성 슬러지의 후처리도 필요하기에 공정이 복잡하고 경제적으로 불리한 단점이 있다. 다음의 생물학적 처리방법은 타 처리방법과 비교하여 환경 친화적이고 유지관리 비용이 적게 드는 장점이 있지만, 유입 폐수 중에 VOCs 분해 미생물의 생장에 방해요소로 작용하는 독성물질 또는 난분해성 물질이 포함되어 있는 경우, 생물학적 처리가 불가능한 단점이 있다. 또한 위의 방법들은 산업폐수 중의 용존 유해물질 모두를 동시에 처리하기에는 많은 제한요건이 존재한다.

이에 반하여 전기화학적 처리방법은 타 폐수처리방법들에 비해 비교적 반응기가 작고 경제적이며, 구성이 간단하고 운전이 간편하다. 또한 전극의 산화·환원반응에 의해 색도와 유기물 등을 동시에 처리 가능하고, 그 속도가 아주 빠른 것이 장점이다. 전기분해 반응 후 생성되는 생성물은 CO₂, N₂ 등의 안정하고 무해한 화합물과 저분자 유기화합물이므로, 대부분의 공정에서 슬러지가 거의 생성되지 않거나 소량 생성되기 때문에 추가적인 2차 처리를 필요로 하지 않는 장점이 있다[5].

이러한 전기분해는 직접 산화반응과 간접 산화반응으로 구분되는데, 직접 산화반응은 폐수 중의 오염물질과 전극 계면사이에서의 전자교환이 직접적으로 이루어지는 전기화학적 반응이고, 간접산화반응은 전극 표면에 hydroxyl, hypochlorite, 오존, 과산화수소와 같은 산화제가 발생하여 폐수 중의 오염물질과 2차 반응이 진행되는 반응이다 [6]. 간접산화는 일반적으로 Cl⁻ 이온을 포함하는데, 이때 발생하는 HOCl은 반응성이 매우 높아 OCl⁻ 또는 ClO²⁻로 존재할 수 있다. 이러한 HOCl, OCl⁻, ClO²⁻, Cl₂ 등은 강력한 산화제로 작용하기 때문에 오염물질의 산화 효율이 매우 뛰어난 장점이 있다. 이러한 전기분해는 공정 구성에 있어 양극(anode)과 음극(cathode)의 두 전극으로 구성되는데, 오염물질을 분해하기 위한 주요 산화제는 anode에서 발생한다.

이러한 이유로 최근 anode에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Chen 등[7-9]은 anode로써 Pt, Ru, Ir, Pd를 사용하여 전극의 산화 성능과 내구성을 높여려는 다양한 연구를 진행해왔다. cathode의 경우 환원반응이 진행되는 부분으로, 보편적으로는 스테인리스 스틸, Pt 또는 연철 등이 주요 물질로 사용되고 있다[10-12]. 하지만 전기분해에서의 cathode는 물질의 직접적인 산화를 담당하지 않기 때문에 anode에 비하여 연구가 미흡한 실정이다.

최근 활발히 연구되어지고 있는 carbon 기반의 소재인 CNF (carbon nanofiber)는 비표면적, 전기전도성이 우수하고 이를 제어할 수 있다는 점에 있어서 다양한 분야에 적용 가능한 장점이 있다. 실제로 관련

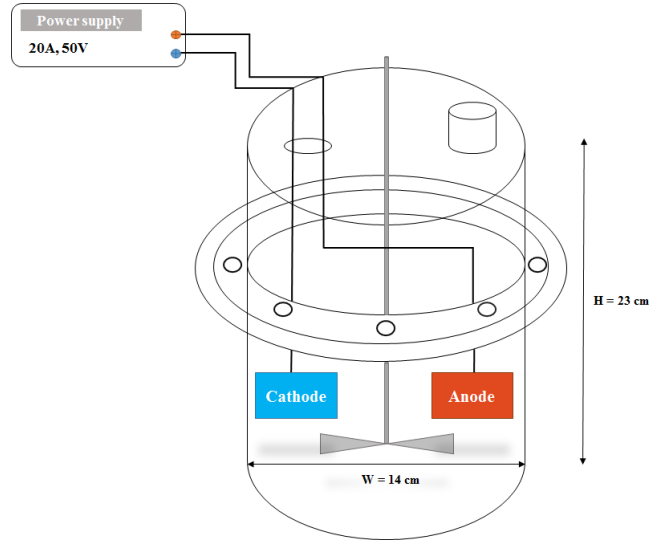


Figure 2. Schematic diagram of electro-chemical reactor.

연구로써 전극소재, 촉매 지지체, 가스 흡착제 등 연구결과가 다수 발표되었다[13-20].

따라서 본 연구에서는 전기분해 공정에서의 전극소재로 사용하기 위하여 electrospinning method를 이용하여 CNF (Carbon NanoFiber)를 제조하였다. 또한 제조 조건에 따른 형태 변화를 분석하였고, 제조된 CNF를 전기분해 공정에서의 전극으로 적용하여 VOCs 전기분해 효율을 비교, 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 방법

2.1.1. 전극소재 제조

전극소재는 electrospinning method를 사용하여 carbon nanofiber를 제조하였다. 고분자물질인 PAN (Polyacrylonitrile)을 탄소원으로 사용하였고, 용매로는 DMF (Dimethylformamide)를 사용하였다. PAN의 함량은 10~15%로 하였으며, 용액의 균일성을 위하여 70 °C에서 10 min간 가열한 후 사용하였다. Electrospinning method의 공정변수인 TCD, 전압 세기는 각각 10~15 cm, 10~15 kV로 하였고, 방사 시간은 6 h로 고정하였다. 이때 사용된 needle의 직경은 0.573 mm이며 용액의 유속은 1.2 mL/h로 하였다. 방사된 CNF는 240 °C에서 air stabilization을 거친 후, 900 °C에서 carbonization 한 후, 20 × 40 mm 크기로 절단하여 전극으로 사용하였다.

2.1.2. VOCs 물질의 전기분해 실험

전기분해 실험을 위해 아크릴로 제작한 4.78 L 규모의 반응기를 사용하였으며, 전류 공급을 위하여 직류 전원공급기(Sewoon power tech, 20 A, 50 V)를 사용하였다. VOCs 전기분해 실험은 모두 상온에서 교반기를 이용하여 완전 혼합되는 조건에서 실험하였으며, 대상 VOCs 물질은 톨루엔, 전해질로는 Na₂SO₄를 사용하였다. 오염물질과 전해질의 농도는 각각 10 ppm, 0.07 mol/L로 하였고, 전극간의 거리는 55 mm, 전류밀도는 0.04 A/cm²로 하였다.

Table 1. Conditions of Electrolysis Process

Processing capacity	1 L
Target material and concentration	Toluene/10 ppm
Electrolyte type and concentration	Na ₂ SO ₄ /0.07 mol/L
Electrode type and size	Commercial electrode/20 mm × 40 mm
The distance between the electrodes	55 mm
Current density	0.04115 A/cm ²
Reaction time	3 h
Sampling time	0 min, 60 min, 120 min, 180 min
Temperature	21 °C

Table 2. GC Analysis Conditions

model	Aglient 6890N
Detector	FID
Column	DB-FFAP (30 m × 0.320 mm × 0.25 μm)
Carrirer gas	N ₂ 99.999%
Flow rate	14.8 mL/min
Oven Temp	40 °C~200 °C (10 °C/min, 40 °C/min)
inj.Temp	230 °C
Det.Temp	250 °C
Split ratio	5 : 1

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. 소재의 물성 분석

제조한 전극소재는 FESEM (Scinco社, JSM-6500F) 분석을 통해 섬유 표면의 형태와 직경을 관찰하였다.

2.2.2. VOCs 측정 실험

cathode 소재에 따른 VOCs 제거효율을 측정하기 위하여 수질공정 시험기준에 따라 ‘헤드스페이스/기체 크로마토그래피법(ES 04603. 4b. 2014)을 채택하였다. 이에 따라 검정 표준시료를 이용하여 검량선을 작성하고, 반응기 내부의 시료를 반응 초기부터 30 min 간격으로 추출하여 GC-FID 검출기를 사용하여 측정하였다. Table 2에 GC 측정 조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CNF 제조 공정에서 다양한 변수에 따른 나노섬유의 형태 비교

3.1.1. 인가전압 세기에 따른 비교

전기방사 공정에서 인가되는 전압의 세기가 섬유의 직경에 미치는 영향에 대하여 다양한 연구결과들이 보고되고 있다. Zhang 등[20]은 PVA (Poly vinyl alcohol)/water 용액을 이용하여 인가되는 전압의 세기에 따른 nano fiber의 물성과 직경의 변화를 관찰하였으며, 5~13 kV 범위에서 전압의 세기가 클수록 tip에서 토출되는 용액의 양이 많아 섬유의 직경이 증가한다고 보고하였다. 하지만, Yuan 등[21]은 PSF (Poly sulfone) 용액을 사용하여 인가전압에 따른 섬유의 직경을 분석한 결과 10~20 kV 범위에서 오히려 인가전압이 증가할수록 직경이 미세하게 감소하지만 그 차이가 무시할 수 있을 정도로 작아 인가전압의 세기가 섬유직경에 거의 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

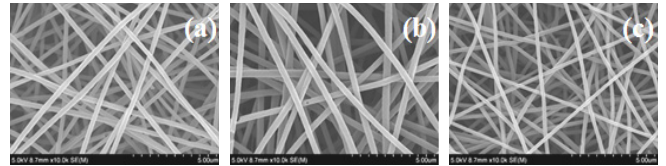


Figure 3. SEM images of the prepared electrospun fiber with different voltage, (a) 10 kV, (b) 13 kV, (c) 15 kV, concentration of solution = 10%, TCD = 10 cm, flow rate = 0.01 mL/min, collecting time = 6 h, stabilization = 240 °C at Air condition, carbonization = 900 °C at N₂ condition.

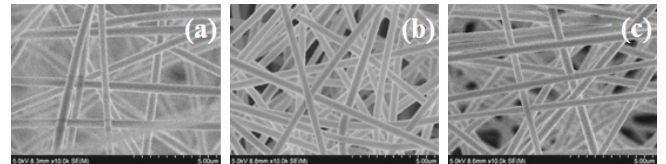


Figure 4. SEM images of the electrospun PAN products with different TCD, (a) 10 cm, (b) 13 cm, (c) 15 cm, concentration of solution = 10%, voltage = 10 kV, flow rate = 0.01 mL/min, collecting time = 6 h, stabilization = 240 °C at Air condition, carbonization = 900 °C at N₂ condition.

또한 Bedi 등[22]은 PMMA (Poly methyl methacrylate)를 사용하여 10~30 kV 범위에서 섬유의 직경 변화를 관찰한 결과 voltage가 클수록 섬유의 직경이 증가하였고, 섬유의 직경 변화 폭 역시 큰 것을 확인하였다. 이러한 선행연구들은 electrospinning method를 사용하여 nano fiber를 제조할 때 제조용액 등 다양한 인자들에 의해 nano fiber의 물성이 결정됨을 시사한다.

본 연구에서는 10% PAN 용액을 사용하여 인가전압에 따른 섬유직경을 비교하였다. 인가전압은 각각 10, 13, 15 kV로 하였고, 용액의 공급 유량은 0.01 mL/min으로 하였다. 그 결과, 섬유의 직경은 각각 303, 308.5, 240 nm로 측정되었다. 이러한 결과는 위에서 언급한 PVA, PSF를 이용한 선행 연구와는 상이한 결과로서, PAN 섬유의 직경이 인가전압 10 kV와 13 kV에서는 거의 동일하였지만 15 kV에서 급격하게 감소하는 현상을 나타내었다. 제조되는 CNF의 물성은 위에서 언급했듯 복합적인 인자들에 의해 결정되는데, 본 연구에서 구성된 electrospinning의 방식에서 PAN을 고분자 용액으로 사용했을 경우에는 13 kV 이상의 전압에서 민감하게 반응하는 것으로 보인다.

3.1.2. TCD (Tip to Collector Distance)에 따른 비교

용액이 토출되는 tip과 fiber가 형성되는 collector 사이의 거리인 TCD는 fiber의 물성에 영향을 미치는 공정변수 중의 하나이다. 일반적으로 TCD가 짧으면 tip에서 토출된 용액이 collector에 도달하는 과정에서 용매가 충분히 휘발되지 않아 fiber에 bead가 형성된다. 이는 균일한 섬유를 요구하는 분야에 있어서 치명적인 단점으로 작용하게 된다[23].

본 연구에서는 휘발성이 강한 알코올류인 DMF를 용매로 사용하여 고분자 용액을 제조하였고, 반응기 내부에 제습기를 사용하여 습도를 낮게 유지하여, 용매가 충분히 휘발될 수 있게 하였다. 이에 따라 비교적 가까운 거리인 10 cm에서도 bead가 형성되지 않았다. 하지만, TCD에 따라 섬유의 직경은 각각 534, 495, 480 nm로 차이가 존재하였다. 이는 용매가 휘발되는 정도에 따라 발생하는 차이로, TCD가 짧을수록 휘발되는 용매의 양이 비교적 적어 섬유의 직경이 증가한다는

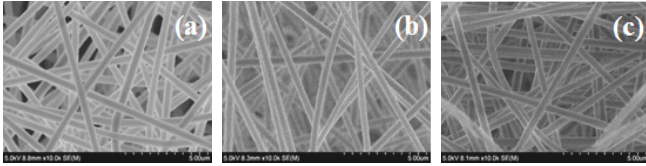


Figure 5. SEM images of the electrospun PAN products with different collecting time, (a) 1 h, (b) 6 h, (c) 12 h, concentration of solution = 10%, voltage = 10 kV, TCD = 10 cm, flow rate = 0.01 mL/min, stabilization = 240 °C at Air condition, carbonization = 900 °C at N₂ condition.

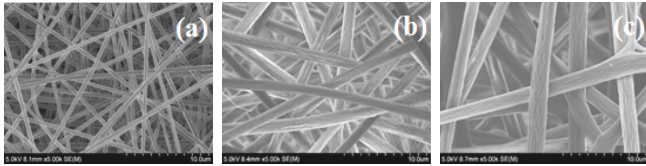


Figure 6. SEM images of the electrospun PAN products with different solution concentration, (a) 10%, (b) 13%, (c) 15%, voltage = 10 kV, TCD = 10 cm, flow rate = 0.01 mL/min, collecting time = 6 h, stabilization = 240 °C at Air condition, carbonization = 900 °C at N₂ condition.

기존의 연구 결과와 매우 잘 부합한다[24].

3.1.3. 방사시간에 따른 비교

CNF를 다양한 분야에 응용하는데 있어 그 두께 역시 중요한 인자 중의 하나이다. 특히 본 연구에서 적용하고자 하는 전기분해공정의 전극의 경우, 끊임없는 산화환원반응이 일어나고, flow에 의한 외력이 가해지기 때문에 적절한 두께 조절이 요구된다. 본 연구에 사용된 전기방사법은 tip에서 토출되는 고분자 용액을 collector에 무작위로 적층하여 nano fiber를 형성하는 원리로서, 동일한 조건에서 방사시간을 다르게 하여 각각 1, 6, 12 h로 방사한 결과 Figure 5에서 볼 수 있듯 섬유 직경은 495, 443, 463 nm로 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 섬유의 직진성, 밀집도 등 구성되어있는 형태 역시 크게 다르지 않음을 확인하였다.

3.1.4. 고분자 용액의 농도에 따른 비교

일반적으로 electrospinning method에서 고분자용액의 농도에 따라 형성되는 섬유의 형태는 총 4가지로 구분되는데, 고분자 용액의 농도가 매우 낮을 경우, 낮은 점성과 높은 표면장력에 의해 spray 형태로 분사되고, 고분자 용액의 농도가 약간 높을 경우에는 bead와 fiber가 동시에 형성될 가능성이 높다. 또한 용액의 농도가 적절한 경우에는 균일한 nanofiber를 얻을 수 있고, 용액의 점성이 매우 높을 경우에는 helix 형태의 micro ribbons를 형성하게 된다.

이에 따라 본 연구에서는 고분자 용액 중 PAN을 중량비로 10, 13, 15%로 하여 각각 동일한 조건에서 방사하여 nano fiber를 제조하였다. 고분자인 PAN의 함량이 증가함에 따라 용액의 점도 역시 증가함을 확인하였고, 방사 후 제조된 nano fiber의 표면을 분석한 결과 아래의 Figure 6와 같이 bead 혹은 micro ribbons는 형성되지 않았지만 농도가 높아짐에 따라 섬유의 직경이 급격히 증가함을 확인하였다. 이는 단위시간당 토출되는 고분자의 양과 점도 차에 의한 휘발성의 차이에 기인한 결과이다.

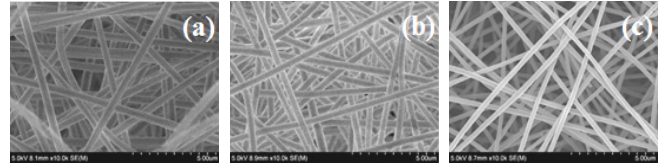


Figure 7. SEM images of the effect of the heat treatment step on the morphologies and fiber diameter of the nanofiber, (a) non treatment, (b) after stabilization, (c) after carbonization, concentration of solution = 10%, voltage = 10 kV, TCD = 10 cm, flow rate = 0.01 mL/min, collecting time = 6 h, stabilization = 240 °C at Air condition, carbonization = 900 °C at N₂ condition.

3.1.5. 열처리 단계에 따른 비교

본 연구에서 사용한 PAN을 기반으로 한 섬유는 일련의 안정화(stabilization), 탄화(carbonization)를 거쳐 최종적으로 탄소섬유로 전환된다. 안정화공정은 산화 또는 공기 분위기에서 약 200~300 °C 온도범위에서 행해지는 열처리과정을 의미하며, 후속으로 행하는 탄화공정과 같이 높은 열처리온도에서 화학적, 물리적, 그리고 열적으로 안정한 구조를 형성시키는 과정이다[25]. 안정화 공정을 거친 섬유는 탄화공정을 거쳐 준 탄화섬유 또는 탄소섬유로 전환되는데, 탄화 온도분위기에 따라 탄소, 질소, 산소 및 수소의 함량이 조절되거나, 잔존하는 질소의 위치에 따라 구조의 변화를 초래한다[26].

본 연구에서는 동일한 조건으로 제조한 nano fiber의 stabilization, carbonization 공정에 따른 섬유 형태를 비교하였다. stabilization은 Air를 500 cc/min의 유량으로 주입하여 1 °C/min의 속도로 승온하였고, 240 °C에서 2 h 유지하였다. 또한 carbonization은 N₂ gas를 500 cc/min의 유량으로 주입하였고, 10 °C/min의 속도로 900 °C까지 승온한 후 900 °C에서 1 h 유지하였다.

그 결과 전기방사 후 stabilization을 거친 후 섬유의 직경은 408 nm로 아무런 처리를 하지 않은 nano fiber의 직경 463 nm와 비교하여 약 88% 수준으로 감소하였다. 또한 carbonization을 거친 nano fiber의 직경은 302 nm로 초기와 비교하여 65% 수준으로 상당히 감소함을 확인하였다. 이는 각 공정을 거치며 중량감소, 길이수축, 섬유직경 감소를 동반한 열수축이 발생했기 때문으로 판단된다.

3.2. 전기분해 공정에서 CNF의 전극 응용

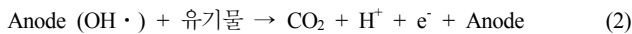
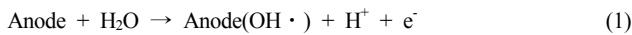
3.2.1. CNF의 anode로의 적용

위에서도 언급했듯 일반적으로 수계 유기물 분해를 위한 전기분해 공정에서는 산화제의 생산에 있어 직접적인 영향을 미치는 anode가 제거 성능의 결정적인 인자로 알려져 있다. Anode에서의 유기물질 분해 메커니즘을 (1)과 (2)에 나타내었다. 본 연구에서는 electrospinning method를 사용하여 제조한 CNF를 anode로 적용하여 대표적인 수중 VOCs 물질인 toluene의 제거 효율 평가를 수행하였다. 그 결과 전류를 인가함과 동시에 CNF의 분해가 진행됨을 확인하였다. Carbon으로 구성된 소재는 비교적 낮은 기계적 강도 때문에 강력한 산화제가 발생하는 anode에는 적용이 부적절하다고 알려져 있는데, 실제로 Kim 등[27]은 carbon 구조체인 graphite를 anode로 적용하여 염료 제거효율을 평가한 결과 반응이 진행됨에 따라 전해질에 전극이 분해된다고 보고하였다. 본 연구에서 사용한 CNF는 nano구조로 이루어져 graphite보다 불안정하기 때문에 전기분해 반응이 진행됨에 따라 급격히 분해가 이루어진 것으로 보인다. Carbon 소재 전극의 anode 적용 시 전극의 내구성에 관한 문제 때문에 현재에는 불용성 전극인 DSA

Table 3. Conditions of Electrospinning Process

Type	Conditions
CNF(1)	PAN 10%
	TCD : 10 cm
	Voltage : 10 kV
	Collecting time : 0.02 mL/min, 6 h, Stabilization with Air at 240 °C Carbonization with N ₂ gas at 900 °C
CNF(2)	PAN 10%
	TCD : 13 cm
	Voltage : 10 kV
	Collecting time : 0.02 mL/min, 6 h, Stabilization with Air at 240 °C Carbonization with N ₂ gas at 900 °C
CNF(3)	PAN 10%
	TCD : 15 cm
	Voltage : 10 kV
	Collecting time : 0.02 mL/min, 6 h, Stabilization with Air at 240 °C Carbonization with N ₂ gas at 900 °C

(Dimensionally Stable Anodes)가 상용화되어있는 실정이다[28-30]. 이러한 이유로 CNF는 추후 내구성을 증진하여도 산화제가 발생하는 anode로 사용되기에는 다소 무리가 있을 것으로 보이기에 cathode로의 적용이 적합할 것으로 판단된다.



3.2.2. CNF의 cathode로의 적용

일반적으로 전기분해 효율은 anode의 종류에 영향을 받는다고 알려져 있으나 최근 특정 성분의 소재를 anode에 적용할 경우 cathode의 종류에 따라 성능 차이가 존재한다고 보고되었다. Kim 등[27]은 anode로 graphite, IrO₂/Ti, RuO₂/Ti를 사용할 경우 음극의 제질에 상관없이 염료 제거효율이 3% 이내의 차이를 보여 영향이 거의 없지만, PtO₂/Ti를 anode로 사용하였을 경우에는 cathode에 stainless steel을 사용하였을 때 염료 제거 효율이 10% 이상 우수하다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 상용 DSA 전극을 anode로 고정하고 서로 다른 물성을 갖는 CNF를 cathode에 적용할 경우, 전기분해공정에서 toluene 제거율의 차이를 확인하기 위하여 TCD를 다르게 하여 제조한 CNF를 전극으로 사용하였다. 제조한 CNF의 TCD는 각각 10, 13, 15 cm로 하였으며, toluene의 제거율을 평가한 결과를 아래의 Figure 8에 나타내었다. TCD를 13, 15 cm로 제조한 CNF의 경우 약 50%의 toluene 제거율을 보이는 반면 TCD를 10 cm로 제조한 CNF의 toluene 제거율은 약 88%로 비교적 매우 높게 측정되었다. 수증 VOCs의 대표적인 물질인 toluene은 반응식 (6)에 따라 분해되는데, 이는 anode에서 발생하는 산화제에 크게 영향을 받음을 나타낸다. 하지만 본 연구의 결과에 따르면 cathode의 종류에 따라 toluene의 제거 효율이 크게 달라지는데, 이는 cathode의 종류가 산화제의 생성에 영향을 미칠 때 문으로 보여진다. 이와 같은 결과는 anode 뿐만 아니라 cathode 역시 전기분해 공정에서의 효율에 지대한 영향을 미칠 수 있음을 시사한다.

현재 전기분해 공정에서 용존 VOCs의 제거효율을 비교한 전례는 전무한 실정이다. 이에 따라 추후 cathode로 사용되는 전극의 물성과 VOCs 전기분해 성능과의 상관관계에 관한 연구가 요구된다.

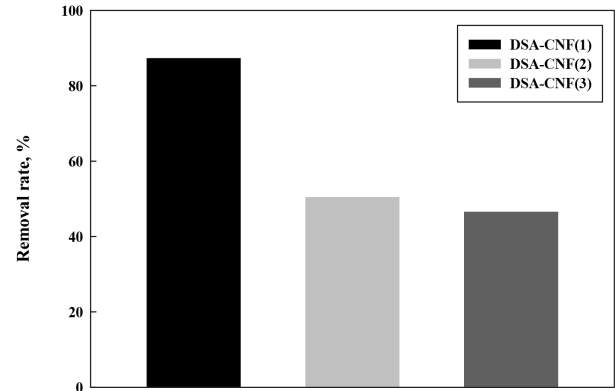
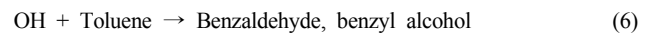
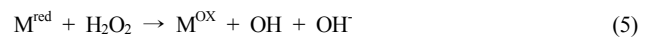


Figure 8. Effect of cathode type on the toluene removal at electrolysis, capacity = 1 L, toluene concentration = 10 ppm, electrolyte type and concentration = Na₂SO₄ 0.07 mol/L, electrode size = 20 × 40 mm, distance between the electrodes = 55 mm, current density = 0.04115 A/cm², reaction time = 3 h, temperature = 21 °C.



4. 결 론

Electrospinning method를 이용하여 제조한 CNF의 제조 조건에 따른 물성 분석과 전극소재로 적용해본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Electrospinning method에서 인가 전압, TCD, 용액의 농도 및 열처리 단계가 섬유 형태, 직경의 크기에 직접적인 영향을 주며, TCD가 작을수록, 용액의 농도가 높을수록 nanofiber 직경의 크기가 증가한다. 하지만 인가 전압의 경우, 기반으로 하는 고분자물질의 성상에 따라 민감하게 영향을 받는 전압의 범위가 있음을 확인하였고, stabilization과 carbonization을 거치며 열수축이 발생함을 SEM 분석을 통해 확인하였다.

2. 전기분해공정에서 toluene 제거율의 차이를 확인하기 위하여 TCD를 다르게 하여 제조한 CNF를 전극으로 사용하였다. 그 결과 anode로 사용하였을 경우 CNF가 즉시 분해되어 전극으로 사용이 불가능하므로 anode보다는 cathode로의 적용이 적합할 것으로 판단된다. 또한 cathode로 적용한 경우 제조된 조건에 따라 toluene 제거 성능이 50~90% 범위로 차이가 존재하였다. 따라서 전기분해 공정의 효율에 있어, 산화제를 생성하는 anode 뿐만 아니라 cathode 역시 중요한 영향 인자라고 판단되므로, 향후 cathode의 물성과 전기분해 공정의 효율과의 상관관계 분석에 관한 연구가 필요하다고 생각된다.

감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호 : RE201606164).

References

1. S. H. Lee and J. H. Kim, The study of mutagenicity and organic pollutant in Nakdong river water basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **19**(6), 785-798 (1997).
2. F. X. Prenafeta-Boldu, J. Vervoort, J. T. Grotenhuis, and J. W. Van Groenestijin, Substrate interaction during the biodegradation of BTEX hydrocarbons by the fungus *Cladophialophora* sp. Strain T1, *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**(6), 2660-2665 (2002).
3. IRIS (Intergrated Risk Information System), US EPA (1993).
4. M. K. Kim, Y. S. Park, and Y. Chung, Studies on the quantitative analysis and the health effect of VOCs in environment, *Anal. Sci. Technol.*, **13**(1), 55-65 (2000).
5. Y. G. Hwang and S. Y. Chu, Electrochemical treatment of the wastewater of azo dye, *Res. Inst. Eng. Technol. Kyungnam University*, **13**, 139-148 (1995).
6. D. S. Kim and Y. S. Park, Electrochemical degradation of phenol by electro-fenton process, *J. Environ. Health Sci.*, **35**(3), 201-208 (2009).
7. G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, **38**, 11-41 (2004).
8. M. Panizza, A. Barbucci, R. Ricotti, and G. Cerisola, Electrochemical degradation of methylene blue, *Sep. Purif. Technol.*, **54**, 382-387 (2007).
9. S. H. Park and I. S. Kim, Disinfection of harmful organisms for sea water using electrolytic treatment system, *Kor. Inst. Navig. Port Res.*, **28**(10), 995-960 (2004).
10. H. K. Kim, J. Y. Jeong, J. W. Shin, and J. Y. Park, Removal of COD and T-N caused by ETA from nuclear power plant wastewater using 3D packed bed bipolar electrode system, *J. Kor. Soc. Water Wastewater*, **26**(3), 409-421 (2012).
11. H. S. Jin and J. H. Lee, Removal of Lead from seawater using electrolysis and coprecipitation method, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(2), 149-154 (2010).
12. J. S. Kim, Electrochemical oxidation of representative inorganic and organic contaminants in an in situ electrochemical reactor, PhD dissertation, University of Washington, Washington, USA (2006).
13. K. N. Jung, J. I. Lee, S. Yoon, S. H. Yeon, W. Chang, K. H. Shin, and J. W. Lee, Manganese oxide/carbon composite nanofibers: electrospinning preparation and application as a bi-functional cathode for rechargeable lithium-oxygen batteries, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21845-21848 (2012).
14. G. Feng, R. Qiao, J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, Ion distribution in electrified micropores and its role in the anomalous enhancement of capacitance, *ACS Nano.*, **4**(4), 2382-2390 (2010).
15. L. Ji, K. H. Jung, A. J. Medford, and X. Zhang, Electrospun polyacrylonitrile fibers with dispersed Si nanoparticles and their electrochemical behaviors after carbonization, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4992-4997 (2009).
16. J. H. Park, Y. W. Ju, S. H. Park, H. R. Jung, K. S. Yang, and W. J. Lee, Effects of electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers as catalyst support in PEMFC, *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 1229-1236 (2009).
17. B. H. Kim, S. K. Nataraj, K. S. Yang, and H. G. Woo, Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ nanoparticles loaded on carbon nanofiber web, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**(5), 3331-3335 (2010).
18. G. Y. Oh, Y. W. Ju, H. R. Jung, and W. J. Lee, Preparation of the novel manganese-embedded PAN-based activated carbon nanofibers by electrospinning and their toluene adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 211-217 (2008).
19. G. Y. Oh, Y. W. Ju, M. Y. Kim, H. R. Jung, H. J. Kim, and W. J. Lee, Adsorption of toluene on carbon nanofibers prepared by electrospinning, *Sci. Total Environ.*, **393**, 347-347 (2008).
20. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats, *Eur. Polym. J.*, **41**, 423-432 (2005).
21. X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, and J. Sheng, Morphology of ultra-fine polysulfone fibers prepared by electrospinning, *Polym. Int.*, **53**(11), 1704-1710 (2004).
22. J. S. Bedi, D. W. Lester, Y. X. Fang, J. F. C. Turner, J. Zhou, S. M. Alfadul, C. Perry, and Q. Chen, Electrospinning of poly(methyl methacrylate) nanofibers in a pump-free process, *J. Polym. Eng.*, **33**(5), 453-461 (2013).
23. C. S. Ki, D. H. Baek, K. D. Gang, K. H. Lee, I. C. Um, and Y. H. Park, Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution, *Polymer*, **46**(14), 5094-5102 (2005).
24. Y. Zhang, H. Ouyang, C. T. Lim, S. Ramakrishna, and Z. M. Huang, Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **72**(1), 156-165 (2005).
25. J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, M. Budhathoki, G. Liang, and Z. Guo, In situ stabilized carbon nanofiber (CNF) reinforced epoxy nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4937-4948 (2010).
26. H. M. Lee, K. H. An, and B. J. Kim, Effects of carbonization temperature on pore development in polyacrylonitrile-based activated carbon nanofibers, *Carbon Lett.*, **15**(2), 146-150 (2014).
27. A. R. Kim, H. J. Park, Y. S. W, T. Y. Lee, J. K. Lee, and J. H. Lim, Electrochemical treatment of dye wastewater using Fe, RuO₂/Ti, PtO₂/Ti, IrO₂/Ti and graphite electrodes, *Clean Technol.*, **22**(1), 16-28 (2016).
28. N. Jiang and H. M. Ment, The durability of different elements doped manganese dioxide-coated anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis, *Surf. Coat. Technol.*, **206**(21), 4362-4367 (2012).
29. Z. Kato, J. Bhattarai, N. Kumagai, K. Izumiya, and K. Hashimoto, Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen product, *Appl. Surf. Sci.*, **257**(19), 8230-8236 (2011).
30. H. Fan and M. Han, Improved performance and stability of Ag-infiltrated nanocomposite La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92} oxygen electrode for H₂O/CO₂ co-electrolysis, *J. Power Sources.*, **336**(30), 179-185 (2016).