



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월06일
 (11) 등록번호 10-2019221
 (24) 등록일자 2019년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25D 3/52 (2006.01) C25C 1/20 (2006.01)
 C25C 7/02 (2006.01) C25C 7/04 (2006.01)
 C25D 17/00 (2006.01) C25D 17/10 (2006.01)
 C25D 3/38 (2006.01) C25D 3/46 (2006.01)
 C25D 3/48 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C25D 3/52 (2013.01)
 C25C 1/20 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0162180
 (22) 출원일자 2018년12월14일
 심사청구일자 2018년12월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007308761 A
 KR101366183 B1
 KR1020160046172 A
 W020171111092 A1

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
한종인
 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
손지은
 대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이치영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **다공성 포르피린 고분자에 흡착된 귀금속 회수를 위한 전기화학적 도금장치 및 도금방법**

(57) 요약

본 발명은 다공성 포르피린 고분자에 흡착된 귀금속 회수를 위한 전기화학적 도금장치 및 도금방법에 관한 것으로, 다공성 포르피린 고분자에 선택적으로 흡착된 귀금속을 전해질로 침출시켜 전기화학적 환원반응을 통해 환원 전극 표면에서 필름 형태로 회수하기 위한 전기화학적 도금장치 및 도금방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

- C25C 7/02 (2013.01)
- C25C 7/04 (2013.01)
- C25D 17/002 (2013.01)
- C25D 17/10 (2013.01)
- C25D 3/38 (2013.01)
- C25D 3/46 (2013.01)
- C25D 3/48 (2013.01)

홍영관

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

(72) 발명자

자페르 야부즈

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711072615
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	고효율 저가형 나노흡착소재 활용 유가금속 회수 공정 개발
기 여 율	1/1
주관기관	광주과학기술원
연구기간	2018.04.01 ~ 2019.01.31

명세서

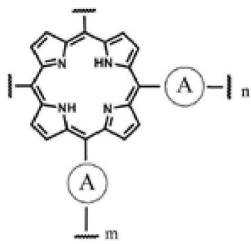
청구범위

청구항 1

귀금속이 흡착된 화학식 1로 표시되는 포르피린 고분자 및 씨오요소(thiourea), 아황산염(sulfite) 및 티오황산염(thiosulfate)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 베이스 전해질이 용매에 용해되어 있는 전해질 용액; 전해질 내 물질이나 물의 산화반응이 발생하는 산화전극; 및 상기 귀금속의 환원반응이 발생하는 환원전극을 포함하는 반응기; 및

상기 산화전극과 상기 환원전극 사이에 위치하고 선택적으로 상기 산화전극에서 생성된 양성자를 상기 환원전극으로 투과시키는 이온교환막;을 포함하는 전기화학적 도금장치,

[화학식 1]



화학식 1에서 n 은 5,000~50,000의 정수이고, m 은 5,000~50,000의 정수이며, **A**는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아마이드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 구성된 군에서 선택된다.

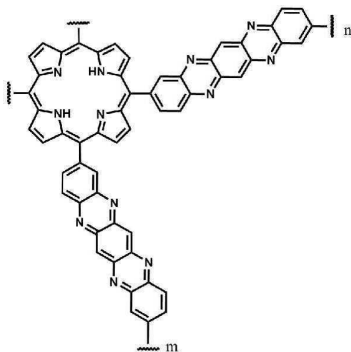
청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 포르피린 고분자는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 도금장치.

[화학식 2]



화학식 2에서 n 은 5,000~50,000의 정수이고, m 은 5,000~50,000의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전해질 용액은 인산칼륨(K_2HPO_4) 또는 인산나트륨(Na_2HPO_4)의 완충액을 추가로 포함하는

전기화학적 도금장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전해질 용액은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl) 및 질산(HNO₃)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 산용액을 추가로 포함하는 전기화학적 도금장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 환원전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd) 및 이리듐(Ir)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 전기화학적 도금장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd) 및 이리듐(Ir)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 전기화학적 도금장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 도금장치의 온도는 상온 내지 80℃인 것을 특징으로 하는 전기화학적 도금장치.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 귀금속은 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 구리(Cu) 및 레늄(Re)으로 구성된 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 전기화학적 도금장치.

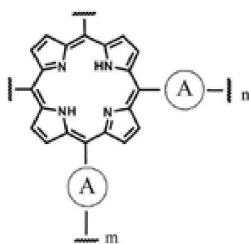
청구항 10

다음 단계를 포함하는 전기화학적 도금회수방법:

(a) 씨오요소(thiourea), 아황산염(sulfite) 및 티오황산염(thiosulfate)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 베이스 전해질이 용매에 용해되어 있는 전해질 용액; 전해질 내 물질이나 물의 산화반응이 발생하는 산화전극; 및 귀금속의 환원반응이 발생하는 환원전극을 포함하는 반응기; 및 상기 산화전극과 상기 환원전극 사이에 위치하고 선택적으로 상기 산화전극에서 생성된 양성자를 상기 환원전극으로 투과시키는 이온교환막;을 포함하는 전기화학적 도금장치의 전해질 용액에 귀금속이 흡착된 화학식 1로 표시되는 포르피린 고분자를 첨가하고, 양쪽 전극에 전압을 인가하는 단계; 및

(b) 상기 환원전극 표면에 귀금속이 도금되고 회수하는 단계,

[화학식 1]



화학식 1에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이며, ^(A)는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아미드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 구성된 군에서 선택된다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 귀금속이 필름의 형태로 도금되어 회수되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 도금회수방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 포르피린 고분자에 흡착된 귀금속 회수를 위한 전기화학적 도금장치 및 도금방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 귀금속 금속 원소에 대하여 높은 선택성을 가진 다공성 포르피린 고분자를 포함하는 다공성 포르피린 분자에 흡착된 귀금속 회수를 위한 전기화학적 도금장치 및 도금방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 최근 전기전자산업의 발달에 따라 귀금속 함유 전자산업폐자원(e-waste)이 급격히 발생하고 있으며, 경제적 가치가 높은 이러한 귀금속 회수 기술 개발에 대한 관심이 급증하고 있다. 뿐만 아니라 도금 공정이나 전자산업 공정으로부터 배출되는 폐수에도 상당한 양의 귀금속이 포함되어 있어, 이러한 귀금속의 회수를 위한 기술 개발이 필요할 것으로 보이나, 폐수 내 귀금속의 경우 수질오염물질 배출 기준을 부합시키기 위하여 전통적으로 그 제거에만 초점이 맞추어 기술이 개발된 실정이다.

[0004] 전자산업폐기물로부터의 귀금속 회수 방법은 용융법을 이용한 건식 제련, 침출을 이용한 습식 제련과, 미생물을 이용한 흡착 제련 방법인 생물학적 제련으로 나눌 수 있다. 이 중 습식 제련을 통해 발생하는 용액과 산업 폐수에는 다양한 종류의 귀금속이 포함되어 있으며, 여러 종류의 귀금속을 선택적으로 분리, 회수할 수 있는 연구가 현재까지 진행되어왔으며, 실리카, 폴리머, 활성탄, 미생물 등을 이용한 흡착제를 선택적 금속 회수를 위한 방법으로 활용해왔다. (Pyzynsk, Analytica Chimica Acta 741 (2012): 9-14).

[0005] 그러나 이러한 흡착제를 이용하여 귀금속을 선택적으로 회수하는 방법은 그 귀금속의 후속 활용법에 대한 기술 개발이 미비한 상태이다. 특히 흡착제 재사용을 위하여 귀금속을 다시 탈착시킨 후 그 귀금속의 활용 방법에 대한 기술이나 그러한 탈착법이 흡착제에 미치는 영향을 고려한 기술은 각 흡착제마다 그 특징을 이해하여 효과적으로 이루어져야 한다. 그러나 현재까지 개발된 귀금속 흡착제들은 재사용을 위한 탈착 방법에 대한 기술이 언급되어 있으나, 그 탈착액에 대한 활용법에 대한 기술 개발은 미비한 상태이다(Ramesh et al., Bioresource Technology 88 (2008) 3801-3809, Tofan et al., Process Safety and Environmental Protection 106 (2017) 150-162).

[0007] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 본 발명자에 의하여 출원된 대한민국 특허출원 제10-2017-0170184호의 귀금속 원소를 선택적으로 흡착할 수 있는 화학식 1의 다공성 포르피린 고분자를 함유하는 전해질을 전기분해장치에 이용할 경우 상기 고분자에 흡착된 귀금속을 낮은 외부 전압에서도 높은 회수율로 회수할 수 있으며, 귀금속을 탈착한 후에도 고분자의 재사용이 가능한 것을 확인하고, 귀금속을 선택적으로 흡착시킬 수 있는 다공성 포르피린 고분자의 효율적인 재사용과 선택적으로 분리된 귀금속의 높은 활용성을 위하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

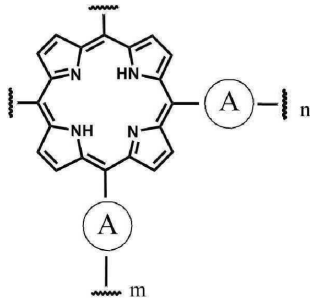
[0009] 본 발명의 목적은 다공성 포르피린 고분자에 선택적으로 흡착된 귀금속을 낮은 외부 전압의 공급으로도 회수할 수 있는 경제적으로 우수한 전기화학적 도금장치 및 도금방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 귀금속이 흡착된 화학식 1로 표시되는 포르피린 고분자 및 싸오요소

(thiourea), 아황산염(sulfite) 및 티오황산염(thiosulfate)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 베이스 전해질이 용매에 용해되어 있는 전해질 용액; 전해질 내 물질이나 물의 산화반응이 발생하는 산화전극; 및 상기 귀금속의 환원반응이 발생하는 환원전극을 포함하는 반응기; 및 상기 산화전극과 상기 환원전극 사이에 위치하고 선택적으로 상기 산화전극에서 생성된 양성자를 상기 환원전극으로 투과시키는 이온교환막;을 포함하는 전기화학적 도금장치를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



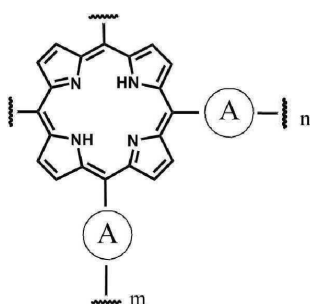
화학식 1에서 n 은 5,000~50,000의 정수이고, m 은 5,000~50,000의 정수이며, \textcircled{A} 는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아마이드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 구성된 군에서 선택된다.

[0013] 본 발명은, 또한 (a) 씨오요소(thiourea), 아황산염(sulfite) 및 티오황산염(thiosulfate)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 베이스 전해질이 용매에 용해되어 있는 전해질 용액; 전해질 내 물질이나 물의 산화반응이 발생하는 산화전극; 및 귀금속의 환원반응이 발생하는 환원전극을 포함하는 반응기; 및 상기 산화전극과 상기 환원전극 사이에 위치하고 선택적으로 상기 산화전극에서 생성된 양성자를 상기 환원전극으로 투과시키는 이온교환막;을 포함하는 전기화학적 도금장치의 전해질 용액에 귀금속이 흡착된 화학식 1로 표시되는 포르피린 고분자를 첨가하고, 양쪽 전극에 전압을 인가하는 단계; 및 (b) 상기 환원전극 표면에 귀금속이 도금되고 회수하는 단계를 포함하는 전기화학적 도금회수방법을 제공한다.

[0014] 삭제

[0015] 삭제

[0016] [화학식 1]



화학식 1에서 n 은 5,000~50,000의 정수이고, m 은 5,000~50,000의 정수이며, \textcircled{A} 는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아마이드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 구성된 군에서 선택된다.

[0017] 삭제

[0018] 삭제

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 귀금속이 선택적으로 흡착된 다공성 포르피린 고분자가 전해질에 포함된 전기분해장치(electrolytic cell)를 이용하여 흡착된 귀금속을 전극표면에서 전기화학적 환원 과정을 통해 필름 형태로 회수할 수 있고, 그 효율을 향상시킬 수 있으며, 낮은 외부 전압 공급으로 높은 귀금속 회수율을 나타내는 경제적으로 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기화학적 도금장치를 나타내는 도면이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 환원전극과 산화전극 반응기가 구분된 전기화학적 도금장치를 나타내는 도면이다.
 도 3는 본 발명의 실시예에 따른 전기분해 장치를 이용한 귀금속 회수 효율을 나타내는 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 도 3에서 환원 표면에서의 필름 형태로 환원되어 회수된 귀금속을 보여준 도면이다.

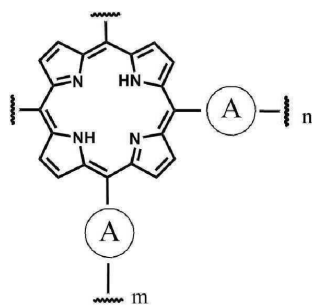
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0025] 본 발명에서는 귀금속 원소를 선택적으로 흡착할 수 있는 화학식 1의 다공성 포르피린 고분자 함유 전해질을 전기분해장치에 이용할 경우 상기 고분자에 흡착된 귀금속을 낮은 외부 전압에서도 높은 회수율로 회수할 수 있으며, 귀금속을 탈착한 후에도 고분자의 재사용이 가능하다는 것을 확인하였다.

[0026] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, 귀금속이 흡착된 화학식 1로 표시되는 포르피린 고분자 및 씨오요소(thiourea), 아황산염(sulfite) 및 티오황산염(thiosulfate)으로 구성된 균에서 선택된 1종 이상의 베이스 전해질이 용매에 용해되어 있는 전해질 용액; 전해질 내 물질이나 물의 산화반응이 발생하는 산화전극; 및 상기 귀금속의 환원반응이 발생하는 환원전극을 포함하는 반응기; 및 상기 산화전극과 상기 환원전극 사이에 위치하고 선택적으로 상기 산화전극에서 생성된 양성자를 상기 환원전극으로 투과시키는 이온교환막;을 포함하는 전기화학적 도금장치에 관한 것이다.

[0027] [화학식 1]



[0028] 화학식 1에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이며, **(A)**는 포르피린을 연결하는 어떠한 화학적 연결기도 가능하며, 바람직하게는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아미드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 선택된 균에서 선택되며, 페나진, 아조, 아미드, 벤즈아미드 및 트리아진은 각각 화학식 3 내지 화학식 7로 나타낼 수 있다.

[0029] 삭제

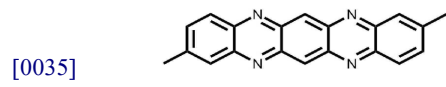
[0030] 삭제

[0031] 삭제

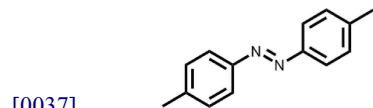
[0032] 삭제

[0033] 삭제

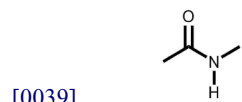
[0034] [화학식 3]



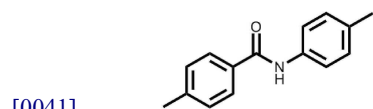
[0036] [화학식 4]



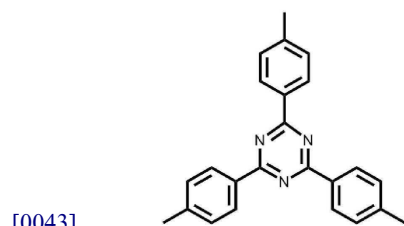
[0038] [화학식 5]



[0040] [화학식 6]

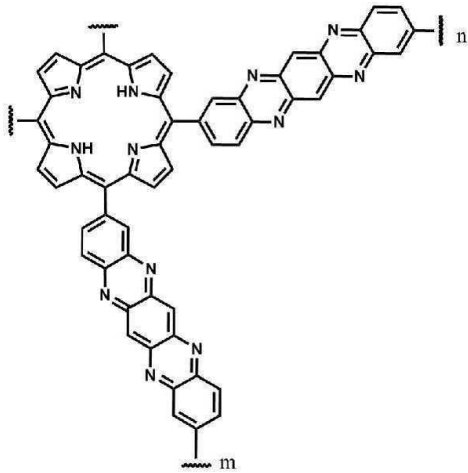


[0042] [화학식 7]



[0044] 본 발명에 따른 포르피린 고분자는 화학식 2일 수 있다.

[0045] [화학식 2]



[0046]

[0047] 화학식 2에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이다.

[0048] 본 발명에 의한 포르피린 고분자는 비표면적이 $300\sim 1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이고, 기공크기가 0~20nm일 수 있다.

[0049] 본 발명에 의한 포르피린 고분자는 공기 및 질소 분위기에서 330℃까지 안정하여 열적 내구성도 가질 수 있다.

[0050] 본 발명에 의한 화학식 1의 포르피린 고분자는 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린(5,10,15,20-Tetrakis(4-nitro phenyl)-21H,23H-porphyrin) 단량체를 중합시켜 제조할 수 있다.

[0051] 상기 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린 단량체는 4-나이트로벤즈알데히드(4-nitrobenzaldehyde)를 프로피온산(propionic acid)에 용해시킨 다음, 아세트산 무수물(acetic anhydride) 및 피롤(pyrrole)을 첨가하고 반응시켜 수득될 수 있다.

[0052] 상기 5,10,15,20-테트라키스(4-니트로페닐)-21H,23H-포르피린 단량체, p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine) 및 염기를 수분이 제거된 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide)에 혼합하고 반응시키는 단계; 및 상기 반응물에 물을 첨가하여 얻은 침전물을 여과 및 건조하여 포르피린 고분자를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명에 있어서, 상기 전해질 용액은 인산칼륨(K_2HPO_4) 또는 인산나트륨(Na_2HPO_4)의 완충액 및/또는 황산(H_2SO_4), 염산(HCl) 및 질산(HNO_3)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 산용액을 추가로 포함할 수 있다.

[0054] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 다공성 포르피린 고분자에 선택적으로 흡착된 귀금속을 회수할 수 있는 전기 도금장치의 단면을 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 환원전극과 산화전극 반응기가 구분된 전기 도금장치를 나타내는 도면이다.

[0055] 도 1 및 도 2를 참조하면, 다공성 포르피린 고분자에 선택적으로 흡착된 귀금속을 회수할 수 있는 전기 도금장치는 반응기, 산화전극, 환원전극을 포함한다. 귀금속을 선택적으로 흡착시킨 다공성 포르피린 고분자가 실시예에 따른 전기 도금장치에 도입되어 반응기 내에 전해질에 분산된 형태로 존재하면서 귀금속을 환원전극에서 환원시켜 금속 필름 형태로 도금시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 전기화학적 도금장치에 있어서, 상기 환원전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd) 및 이리듐(Ir)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명의 전기화학적 도금장치에 있어서, 상기 산화전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd) 및 이리듐(Ir)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

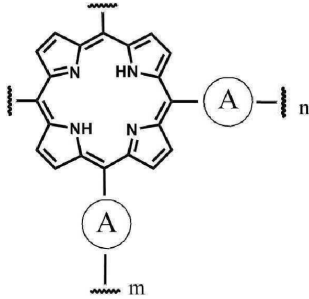
[0058] 본 발명의 전기화학적 도금장치에 있어서, 온도는 상온 내지 80℃일 수 있다.

[0059] 본 발명의 전기화학적 도금장치에 있어서, 귀금속을 탈착시킨 포르피린 고분자를 재사용할 수 있다.

[0060] 본 발명에서 상기 귀금속은 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 구리(Cu) 및 레늄(Re)으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[0062] 본 발명은 다른 관점에서 (a) 씨오요소(thiourea), 아황산염(sulfite) 및 티오황산염(thiosulfate)으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 베이스 전해질이 용매에 용해되어 있는 전해질 용액; 전해질 내 물질이나 물의 산화반응이 발생하는 산화전극; 및 상기 귀금속의 환원반응이 발생하는 환원전극을 포함하는 반응기; 및 상기 산화전극과 상기 환원전극 사이에 위치하고 선택적으로 상기 산화전극에서 생성된 양성자를 상기 환원전극으로 투과시키는 이온교환막;을 포함하는 전기화학적 도금장치의 전해질 용액에 귀금속이 흡착된 화학식 1로 표시되는 포르피린 고분자를 첨가하고, 양쪽 전극에 전압을 인가하는 단계; 및 (b) 상기 환원전극 표면에 귀금속이 도금되고 회수하는 단계를 포함하는 전기화학적 도금회수방법에 관한 것이다.

[0063] [화학식 1]



[0064] 화학식 1에서 n은 5,000~50,000의 정수이고, m은 5,000~50,000의 정수이며, **A**는 페나진(phenazine), 아조(azo), 아마이드(amide), 벤즈아미드(benzamide) 및 트리아진(triazine)으로 구성된 군에서 선택된다.

[0065] 삭제

[0066] 본 발명에 있어서, 상기 귀금속은 필름의 형태로 도금되어 회수될 수 있다.

[0067] 우선, 다공성 포르피린 고분자에 흡착된 이온 형태의 귀금속은 전해질 내에 분산되어 전해질 내에 존재하는 리간드(ligand)와 결합된 형태로 침출된다.

[0068] 다공성 포르피린 고분자로부터 전해질 내 존재하는 리간드를 이용하여 귀금속 탈착 과정에서는 독성이 강한 시안화물(cyanide) 대신 비산화물(non-cyanide)로 씨오요소(thiourea), 아황산염(sulfite), 티오황산염(thiosulfate)과 이들의 혼합액을 포함하며, 이 과정에서 기존의 금속 침출 방법에서 요구되는 강력한 산화제(oxidant) 없이 탈착이 가능하며 높은 탈착율을 보일 수 있고 이로 인해 경제적으로 우수할 수 있다.

[0069] 반응기 내의 전해질 용액은 물을 용매로 하여 아황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 또는 씨오요소($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 중 하나 이상의 전해질(약 0.01~0.5M의 농도), 인산칼륨(K_2HPO_4), 또는 인산나트륨(Na_2HPO_4) 중 하나 이상의 완충액(buffer), 황산(H_2SO_4), 염산(HCl) 또는 질산(HNO_3) 중 하나 이상의 산용액을 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명에서 귀금속과 결합될 리간드는 아황산이온(SO_3^{2-}), 티오황산이온($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), 티오황산-아황산이온($(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)^{5-}$) 또는 씨오요소($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)가 될 수 있다.

[0071] 리간드와 결합된 형태로 존재하는 귀금속 이온은 환원전극에서 전자(e^-)를 받아 이온 형태의 귀금속을 환원시켜 환원전극 표면에 필름 형태로 증착시켜(Deposition) 회수할 수 있다.

[0072] 본 발명에 있어서, 상기 환원전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 구리(Cu), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 또는 이리듐(Ir) 중 하나 이상의 물질로 전도성 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0073] 본 발명에 있어서, 상기 산화전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 또는 이리듐(Ir) 중 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0074] 산화전극에서는 반응기내 전해 물질의 산화반응 또는 물의 산화반응이 일어날 수 있다.

- [0075] $CS(NH_2)_2 \rightarrow C_2H_6N_4S_2 + 2H^+ + 2e^-$
- [0076] $H_2O \rightarrow O_2 + H^+ + 2e^-$
- [0077] $OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$
- [0078] 산화전극은 흑연, 백금(Pt), 티타늄(Ti) 등 전도성 물질을 포함할 수 있으며, 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 또는 이리듐(Ir) 중 하나 이상의 금속 물질을 더 포함할 수 있고, 이러한 금속 물질들은 물의 환원반응 등에 필요한 인가 전압을 낮출 수 있고, 이로 인해 경제성이 우수할 수 있다.
- [0079] 환원전극에서 환원되는 귀금속-리간드 결합 물질과 산화전극에서 발생할 수 있는 산화반응의 종류에 따라, 본 발명에서의 전기 도금 장치에 필요한 외부 전압이 결정된다. 결정된 전압이 각각 산화전극과 환원전극에 가해지면 전기 도금이 발생된다.
- [0080] 각 전극의 산화-환원반응 물질에 따라 인가 전압이 증가할 수 있고, 환원전극에서는 물의 환원반응이 일어날 수 있다.
- [0081] $H^+ + e^- \rightarrow H_2$
- [0082] 본 발명에서 전기 도금 장치는 인가 전압을 조절하는 전압 조절부를 더 포함할 수 있고, 인가 전압은 약 0.3~10 V의 범위에서 조절될 수 있다.
- [0083] 인가 전압은 목표로 하는 환원될 귀금속-리간드 결합 물질의 종류와 산화되는 물질의 종류에 따라 달라질 수 있다. 인가 전압에 따라 환원되는 귀금속 생성물과 부가적인 생성물인 산소, 수소 가스의 비율이 달라질 수 있다. 따라서 필요에 따라 인가 전압이 조절될 수 있다. 예를 들어, 씨오요소가 전해질로 이용될 경우, 비교적 낮은 인가 전압을 가하여 산소나 수소 가스의 발생을 억제 시키면서 귀금속을 환원시킬 수 있다. 따라서 환원반응의 효율을 증가시키면서 낮은 인가 전압 이용으로 경제성이 우수할 수 있다.
- [0084] 본 발명에서 전기 도금 장치는 온도를 상온 내지 80℃로 조절될 수 있다.
- [0085] 도 2을 참조하면, 본 발명에서 전기 도금 장치는 환원전극과 산화전극이 위치한 반응기를 양성자를 투과시키는 이온교환막으로 구분하여 투-챔버 도금 장치로 이용할 수 있다.
- [0086] 본 전기분해 장치를 이용하여 다공성 포르피린 고분자로부터 귀금속을 탈착, 회수한 뒤 이를 다시 재사용(regeneration)함으로써 그 활용성 및 경제성이 우수할 수 있다.
- [0088] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0090] [실시예]
- [0091] **제조예 1: 다공성 포르피린 고분자의 합성**
- [0092] 다공성의 포르피린 고분자는 (a) 고분자의 단량체인 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin의 제조와 (b) 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin으로부터 다공성의 고분자를 합성하는 두 단계 반응에 의해 제조된다.
- [0093] 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin (이하 TNPPH2으로 명명)의 제조
- [0094] 단량체 TNPPH2는 문헌에 보고된 합성 방법을 약간 변경하여 제조되었다(Bettelheim, A., et al., *Inorganic Chemistry* 26.7 (1987): 1009-1017; Yuasa, Makoto, et al., *Journal of the American Chemical Society* 126.36 (2004): 11128-11129).
- [0095] 4-나이트로벤즈알데히드 (4-Nitrobenzaldehyde) 11.0 g을 300 mL의 프로피온산(propionic acid)에 용해시키고, 이 용액에 12.0 mL의 아세트산 무수물(acetic anhydride)을 주입하였다. 이 용액이 환류되는 지점까지 온도를 올려준 후 5.0 mL의 파이롤(pyrrole)을 용액에 천천히 주입하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 더 환류 온도에서 반응시킨 후 실내 온도까지 냉각될 때까지 기다렸다. 고체 생성물을 용액에서 여과하여 분리하고 실온에서 건조한 후 120℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 건조된 고체 생성물을 120 mL의 피리딘(pyridine) 용액에 넣고

혼합물을 교반하면서 환류 온도에서 끓였다. 1시간 후 혼합물이 실내 온도로 냉각될 때까지 기다린 후 침전물을 여과하고 아세톤(acetone)으로 헹군 용액이 어두운 색이 나오지 않을 때까지 씻어주었다. 얻어진 보라색의 생성물을 실내 온도에서 건조한 후 100℃의 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0096] 다공성 포르피린 고분자의 제조

[0097] 1 g의 TNPPH₂, 275 mg의 p-페닐렌디아민(p-phenylenediamine)과 710 mg의 수산화칼륨(potassium hydroxide)을 200 mL의 수분이 제거된 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide)에 넣었다. 상기 혼합 용액을 질소 분위기 하에서 1시간 동안 교반하였다. 혼합 용액의 온도를 150℃까지 올려주고 질소 분위기 하에서 반응을 24시간 동안 진행시켰다. 반응 후 혼합물의 온도가 실내 온도가 되면 1 L의 물을 넣어주었다. 혼합물을 1시간 동안 교반한 후, 침전물을 여과하고 건조시켰다. 얻어진 검정색의 침전물을 N,N-디메틸포름아마이드와 물로 각 1일 동안 속슬레 추출(soxhlet extraction)방법으로 정제하였다. 최종적으로 얻어진 수득물을 150℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 수율 약 75.85%로 검정색의 분말 형태의 생성물을 얻었다.

[0099] 실시예 1

[0100] 도 1을 참조하여, 촉매성 산화물 전극(dimensionally stable anode, DSA)이라고 불리는 백금이 코팅된 티타늄 전극을 산화전극으로 하고 백금(Pt) 환원전극, 반응전극 면적이 6 cm²인 전기분해 장치를 제작하였다. 이때 포르피린 고분자는 페나진을 포함하는 고분자(제조예 1), 고분자에 흡착된 귀금속은 금(Au), 그리고 전해질은 산 용액으로 0.1M의 황산(H₂SO₄)을 포함하는 0.1M의 씨오요소(CS(NH₂)₂)를 이용하였다.

[0101] 금이 21.02% 흡착된 다공성 포르피린 고분자 100 mg을 100 mL의 전해질에 분사시켜 50℃에서 3시간 동안 반응시켜 고분자 내의 금을 전해질로 침출시켰다. 그 후 필터링한 침출액을 전기분해 장치에 가한 후 양쪽 전극에 0.3 V의 외부 전압을 3시간 동안 가하였다. 각 환원전극과 산화전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

[0102] 환원전극: $Au[CS(NH_2)_2]_2^+ + e^- \rightarrow Au(0) + 2CS(NH_2)_2$

[0103] 산화전극: $CS(NH_2)_2 \rightarrow C_2H_6N_4S_2 + 2H^+ + 2e^-$

[0105] 따라서 환원전극에서 전해질 내의 금-씨오요소 리간드가 환원되어 환원전극 표면에 증착되고, 산화전극에서는 전해질 내 자유 씨오요소가 산화되는 반응이 일어난다.

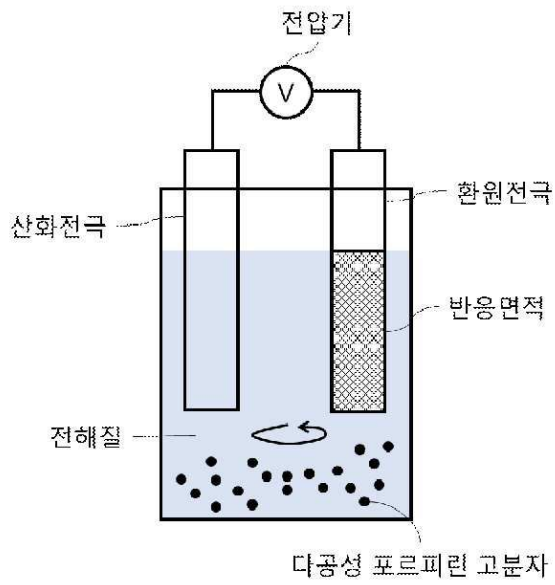
[0106] 침출액의 금 이온 농도 확인을 통해 시간에 따른 탈착 효율을 확인하였으며, 도 3과 같이 침출 시 약 89.6%의 금 회수 효율을 보였으며, 전기 도금장치를 통한 금 회수 시 약 68.2%의 금 회수 효율을 보였다. 도 4는 전기 도금장치를 통해 금이 필름 형태로 회수한 모습을 보여준다.

[0107] 상기 실시예를 통하여 비교적 낮은 인가 전압을 가하여 산소나 수소 가스의 발생을 억제시키면서 금을 환원시킬 수 있으며, 이에 환원반응의 효율을 증가시키면서 낮은 인가 전압 이용으로 경제성이 우수한 효과가 있는 것을 확인하였다.

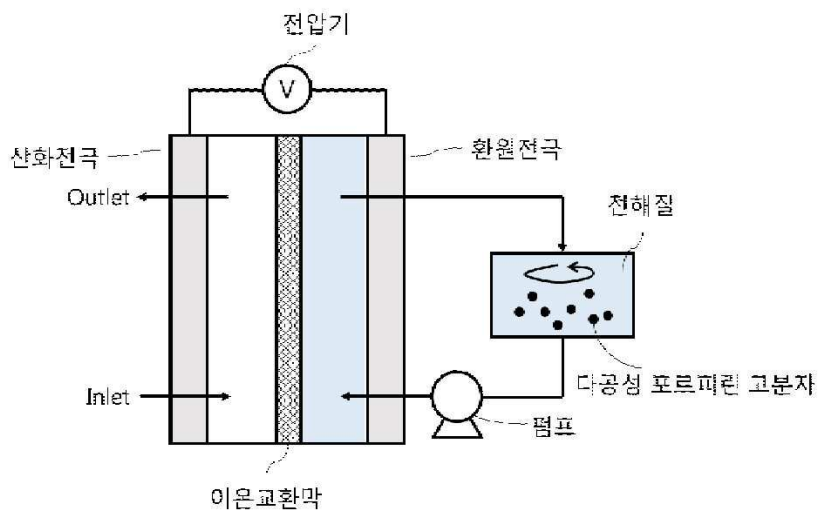
[0109] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

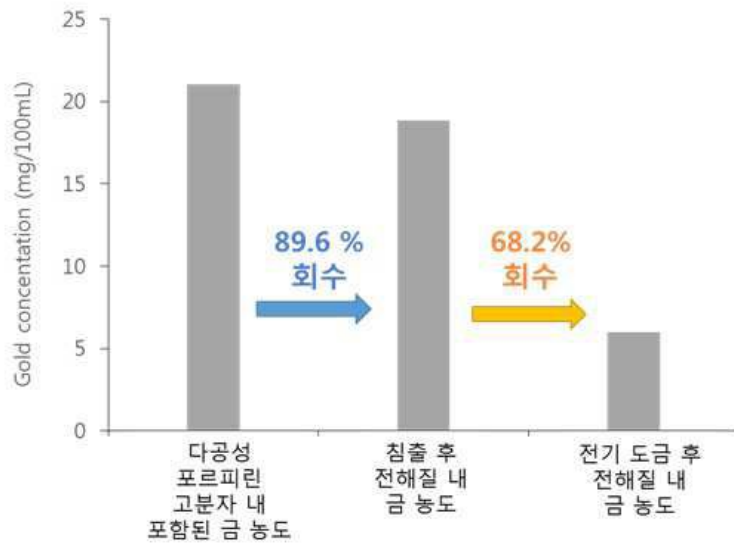
도면1



도면2



도면3



도면4

