

## 코로나방전선 표면 산화에 따른 오존발생량의 경시특성

정성진\*, 박승록\*\*, 문재덕\*\*  
유니셈주식회사\*, 경북대학교 전자전기공학부\*\*

### Time Dependant Ozone Generation due to Oxidation of the Surface of Corona Discharge Wires

\*Sung-Jin Jung\*, Seung-Lok Park, Jae-Duk Moon\*\*

\*UNISEM Co., Ltd., Dept. of Electrical Engg., Graduate School, Kyungpook National University\*\*

**Abstract** - Time dependent ozone generation characteristics of some oxide layers grown by ozone on the surface of corona discharge wires have been investigated experimentally in air ambience. Four wires of stainless steel, iron, silver and copper were used for the corona discharge wire of an ozone generator. And the effect of the metal oxide layers on ozone generation was studied and the contamination morphology of each layers was characterized. With the SEM images and the EDS spectra, it was found that all the surface of the corona wire were oxidized by the generated ozone and contaminated by airborne particles through the gradient force. As a result, the morphology and the electrical property of metal oxide layer grown on corona wire surface influenced on ozone generation characteristics i.e. discharge mechanisms.

### 1. 서 론

최근에 들어 실내의 대기 오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있다[1]. 이와같은 대기 오염에 대처하기 위하여 실내에서는 공기청정기가, 그리고 공장 등에서는 전기집진기가 규정에 의해 사용되고 있지만, 기존의 장치로부터 부수적으로 발생되는 오존은 또 다른 환경오염을 유발시키고 있다[2].

종래의 오존발생 방법으로는 고주파 또는 펄스전압을 이용한 직접방전, 유전체 장벽을 매개한 무성방전, 강유전체층을 이용한 간접방전 등이 이용되고 있다. 특히 전극구조가 선대원통형이나 선대평판형인 코로나 방전 장치가 공기 청정기, 복사기, 정전하 중화장치 등으로 널리 사용되고 있다[3,4]. 이러한 코로나 방전 장치에서는 방전 또는 전계의 집중에 의하여 생성된 오존에 의하여 방전전극이 산화되거나 먼지가 부착되는 등의 문제가 생긴다. 이와같은 코로나방전 전극의 오손은 방전의 형상을 변화시켜서 장치의 성능을 저하시키거나 또는 오존발생량을 크게 증가시키는 문제점이 생기기도 하고, 코로나 방전전극의 수명을 단축시키기도 한다[5].

본 연구에서는 이러한 전극의 문제점 중에서 발생된 오존에 의하여 전극이 산화되어 방전전극 표면에 산화층이 형성되고, 방전기구가 연면방전 형태에서 2중 장벽 방전으로 변화되면서 나타나는 오존발생의 증가 가능성을 조사하기 위하여 오존발생특성실험과 코로나 방전전극의 산화 및 오손 형태를 SEM 사진과 EDS 스펙트럼 분석을 통하여 실험적으로 연구 검토하였다. 또한 코로나방전전극으로는 상호비교를 위하여 형성되는 금속 산화물의 성질과 형태가 다를 것으로 생각되는 4가지 금속, 즉, 산화가 잘 되지 않는 스테인리스강과 산화의 정도가 다른 철, 은 그리고 구리를 선정하여 실험하였다.

### 2. 실험방법 및 결과

#### 2.1 실험방법 및 장치

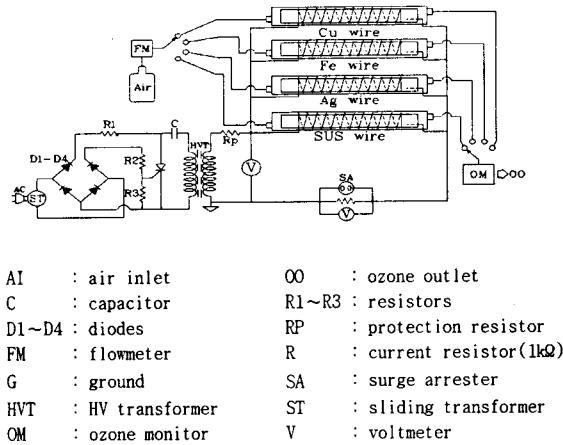
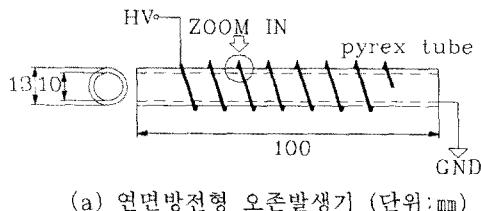


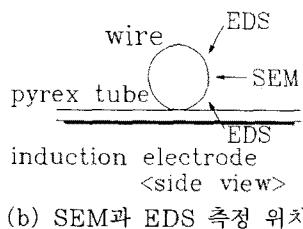
그림 1. 실험장치 및 오존발생장치 개략도.

그림 1은 본 실험에 적용된 오존발생장치와 전원장치, 오존측정장치, 그리고 전압 및 전류측정장치의 개략도이다. 오존발생장치는 그림 2의 (a)와 같이 4종류의 금속선(SUS304선((Fe(71[%]),Cr(19[%]),Ni(9[%]))), 직경 0.30[mmφ]), 철(Fe:99[%],직경 0.30[mmφ]), 은(Ag:99%), 직경 0.30[mmφ]), 구리(Cu:99%,직경 0.27[mmφ]))를 유리관(pyrex glass, 외경:13.0[mmφ], 내경:10.0[mmφ], 두께:1.5[mm]) 위에 4[mm]의 균일한 선간 간격, 그리고 50[mm]의 동일한 길이로 감아서 오존발생전극으로 사용하였다. 그리고 실험한 후에는 그림 2(b)에서 나타낸 것과 같이 방전선 측면의 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi Model S-4200) 사진을 찍고, 방전선 상단과 하단 표면의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, Korver) 측정을 하였다. 유리관 안쪽에 日本藤倉化成株式會社에서 생산, 판매중인 도전성수지재료를 벤젠으로 회석하여 동일조건으로 도포하여 유도전극(induction electrode)으로 사용하였고 유리관 위에서 연면방전이 일어나도록 제작하였다. 고주파 고전압 전원장치는 LC damping형 펄스전압을 고주파 고전압 변압기로 승압하여 그림 3에 나타낸 것과 같이 전원주파수 120[Hz], 개별주파수 8[kHz], 최대 전압은 16.5[kV], 최대 전류는 20[mA]의 것을 사용하였다. 인가 전압 및 방전전류는 고주파 고전압 프로브(Tektronix Model P6015A 1000:1 probe)와 축적형 오실로스코프(storage oscilloscope, Philips Model PM3392)를 사용하여 측정하여 오실로스코프에 나타나는 평균값을 사용하였으며, 전류측정용 저항(R) 양단에는 피뢰기(SA, Va=230[V])를 병렬로 연결하여 측정장치를 보호하였다. 발생 오존의 측정은 오존 모니터(Dasibi Ozone Monitor Model

DY-1500)를 사용하였다. 장기간 방전실험시에는 온습도의 특별한 조절없이 실내공기를 펌프(2[1/min])로 장치내에 인입하였다. 오존농도 측정시에는 인입기체로 실내공기 대신에 공업용 건조공기(bombed dry air, 질소 79[%]+산소 20[%], 11%RH)를 유속 2[1/min]으로 고정하고 동일한 온습도 조건으로 하여 측정하였다. 모든 실험장치는 전자 차폐된 철제함 내에 설치하여 실험하였다.



(a) 연면방전형 오존발생기 (단위:mm)



(b) SEM과 EDS 측정 위치

그림 2. 오존발생장치와 방전선 표면 측정 위치

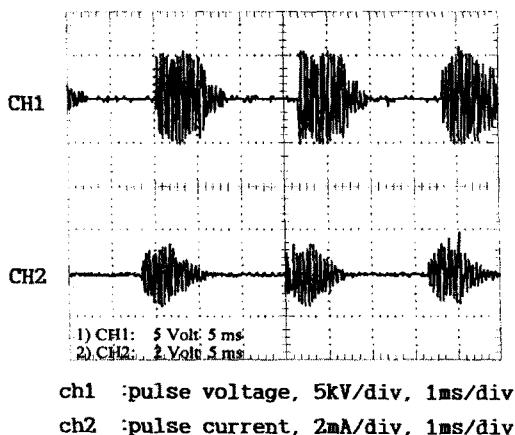
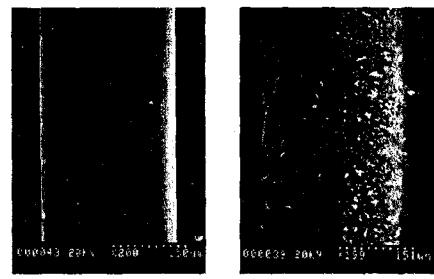


그림 3. 인가전원의 전압 및 전류 파형

## 2.2 실험결과 및 고찰

48일간 장기간 방전 실험을 거친 네 가지(SUS304, Fe, Ag, Cu) 재질의 금속제 방전선 표면의 변화를 직접 관찰하기 위하여 방전선 표면과 알루미나 유전체 장벽간 경계면의 SEM 사진을 촬영하고, 화학적인 조성을 알기 위하여 EDS 검사를 하였다. 산화된 방전선 표면의 전기적 성질의 경시변화에 따른 방전특성을 조사하고자 48일 동안의 오존발생량의 변동과 방전 전류의 변동을 일정 시간 간격으로 측정하였다.

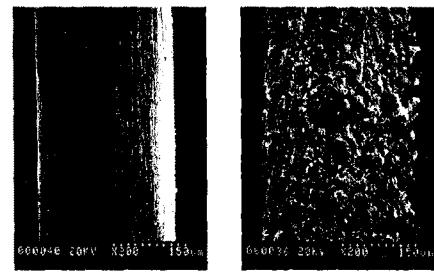
그림 4, 5, 6, 그리고 7은 실험 전, 후의 4가지 방전선 표면의 SEM 사진이다. 각각의 SEM 사진에서 좌측면은 실험에 사용된 오존발생장치에서 유전체 장벽으로 쓰인 파이렉스 유리와 인접한 부분이고, 사진의 우측면은 그 반대 부분이다. 사진에서 보듯이 코로나 방전이 주로 발생하는 좌측면은 오존발생이 주로 일어나는 곳으로 오존에 의한 산화에 따른 뚜렷한 재질의 변화를 보여주고 있으며, 우측면은 공기중의 미세먼지가 전위경도력(grain force[6])에 의해 부착되어 있는 것을 보여준다.



(a) 방전 실험전

(b) 방전 실험후

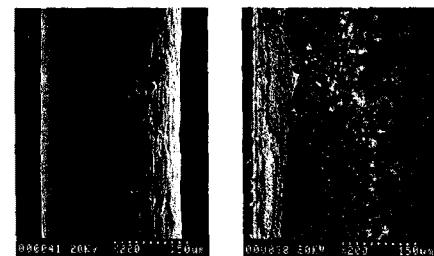
그림 4. SUS304 방전선 표면의 SEM 사진.



(a) 방전 실험전

(b) 방전 실험후

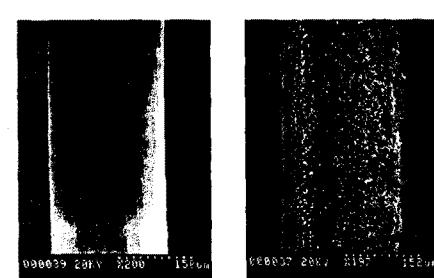
그림 5. 철 방전선 표면의 SEM 사진.



(a) 방전 실험전

(b) 방전 실험후

그림 6. 은 방전선 표면의 SEM 사진.



(a) 방전 실험전

(b) 방전 실험후

그림 7. 구리 방전선 표면의 SEM 사진.

그림 4의 SUS304 방전선 표면의 산화물은 주로 막의 형태로 성장하는 것으로 보인다. 그림 5의 철 방전선의 경우, SUS304 방전선보다 훨씬 더 거칠게 형성된 산화층을 보여준다. 그림 6의 은 방전선의 경우, (b) 그림의 좌측을 보면 방전선 표면이 벗겨진 듯한 형상을 보여주고 있으며, 더 많은 미세 먼지의 부착을 볼 수 있다. 이러한 미세 먼지는 공기중 부유입자 및 수증기가 전계방향을 따라 전위경도력에 의하여 부착된 것으로 방전특성의 경시변화를 일으키는 요인 중의 하나라고 판단된다. 그림 7의 구리 방

전선의 경우 전체적으로 균일한 산화층의 성장을 보여 주고 있다. 그러나, 은 산화층의 경우는 오존발생량을 크게 감소시키는 반면에, 구리 산화층은 오존발생량을 증가시키는 효과를 일으켰다. 이것은 은 산화물의 전기적 성질이 절연성인 반면에 구리 산화층의 경우는 반도체적인 성질을 갖기 때문[7]인 것으로 사료되나, 구체적인 것은 앞으로의 연구과제이다.

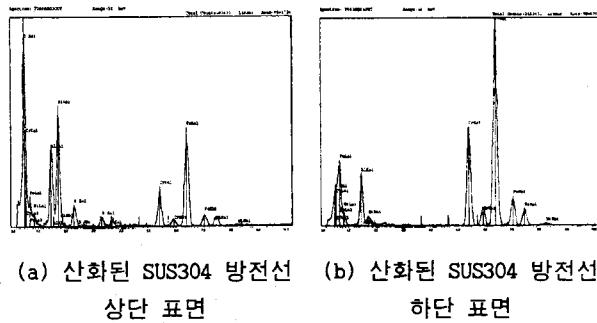


그림 8. 방전실험후의 SUS304선 표면의 EDS 측정.

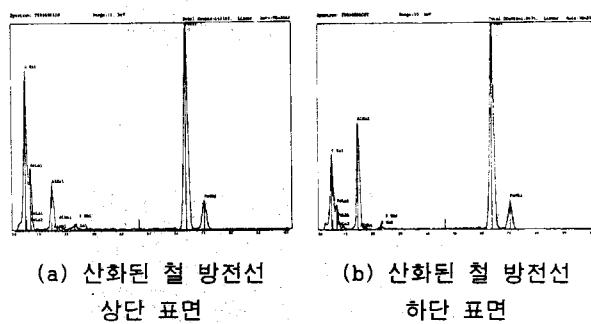


그림 9. 방전실험후의 철 방전선 표면의 EDS 측정.

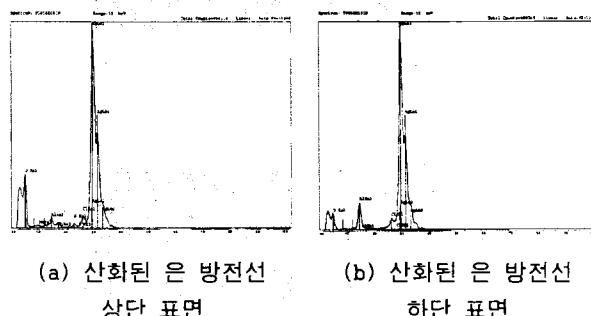


그림 10. 방전실험후의 은 방전선 표면의 EDS 측정.

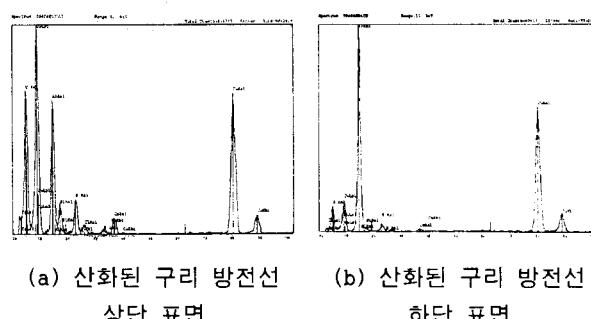


그림 11. 방전실험후의 구리 방전선 표면의 EDS 측정.

표 1. 각 방전선의 EDS의 O 첨두치

O atom	SUS304		Fe		Ag		Cu	
	up	down	up	down	up	down	up	down
wt %	30.7	2.9	21.9	12.1	30.2	21.6	18.6	4.4
atomic %	54.6	8.7	47.8	29.6	71.5	59.9	42.6	12.5

그림 8, 9, 10, 그리고 11은 48일간 방전실험을 거친 방전선 표면에 생성된 산화층의 형성을 확인하고, 이들의 물성을 조사하기 위하여 측정한 EDS 스펙트럼으로서, 이중 (a)는 방전선 상단 표면을, (b)는 방전선 하단 표면을 EDS 측정한 결과이다. EDS 스펙트럼은 산화층을 형성하고 있는 산소원자의 무게나 원자비율을 [%]로써 알려주는 분석반응이다. 표 1에서도 볼 수 있듯이 4가지 방전선 모두 (a)의 경우가 각각 30.71[%], 21.94[%], 30.19[%], 18.56[%]로써 (b)의 경우 2.86[%], 12.12[%], 21.57[%], 4.41[%]보다 O의 첨두치가 큰 것으로 나타나는데 이것은 방전선 표면의 상단부에 금속산화물이 많이 생성되는 것을 확인시켜준다. 이것은 방전은 주로 전계가 집중되는 방전선 하단부에서 일어나지만, 큰 방전에너지가 이곳의 작은 공간에서 열을 발생시키고, 생성된 오존의 상당수가 이 열에 의하여 해리되어 환원되기 때문에 잔존 오존량은 적어지기 때문인 것으로 사료된다. 그러나, 방전선의 상단부에서는 상대적으로 생성된 오존의 열해리가 적기 때문에 이곳의 금속산화층 성장이 잘 되는 것으로 보여진다. 또한 각각의 그림에서는 각 방전선의 주가 되는 물질, 즉 그림 8의 SUS304 방전선의 경우는 Fe, Cr, Ni이, 그림 9의 철 방전선의 경우는 Fe가, 그림 10의 은 방전선의 경우는 Ag가, 그리고 그림 11의 구리 방전선의 경우는 Cu가 가장 많이 검출되었고, 각각의 결과에서 나타난 O는 산화층이 형성되었음을 보여주고 있다. 은 방전선의 경우는 O의 수치가 SUS304 방전선, 철 방전선, 그리고 구리 방전선의 경우보다 낮게 나타나 산화층이 표면에 얇고 균일하게 형성되었음을 보여준다.

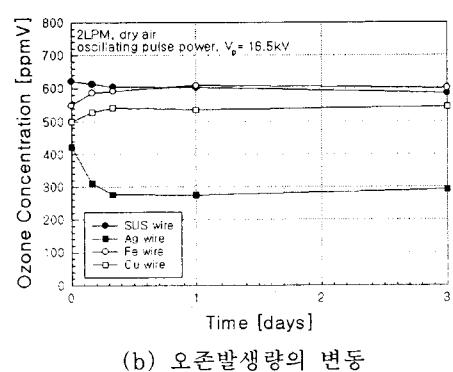
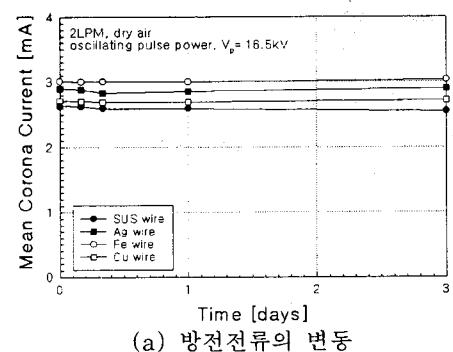


그림 12. 3일간의 방전 전류 및 오존발생량의 변동.

그림 12, 13은 인가전압을 16.5[kV]로 고정한 후 단기간과 장기간 방전 실험 동안의 네 가지 방전선(SUS304, Fe, Ag, Cu)의 방전특성을 나타낸 것이다. 방전선 표면에 금속 산화물이 생성되면서 방전의 양상이 어떻게 변화되는지를 알기 위하여 오존발생량과 방전 전류의 변동으로써 그 변화를 나타낸 것이다. 그림 12는 4가지 방전선의 초기 3일 동안의 방전전류와 오존발생량의 변동을 나타낸 것이다. 그림 (a)에서 방전 전류는 큰 변동이 없으며, 그림 (b)에서 오존발생량은 실험 초기에 동일한 전원을 인가하여도 SUS304 > 철 > 구리 > 은 방전선의 순서로 각각 620, 550, 500, 420[ppm]을 발생시켜 초기 오존발생농도가 크게 차이가 날 뿐만 아니라 각각의 방전선에 따라서도 큰 변화가 있는 것을 보여준다. 그리고, 전압인가 후 약 12시간 이내의 산화층의 형성초기에서는 방전선 표면에서 오존발생량이 방전선의 재질에 따라 크게 변화하는 것을 보여준다. SUS304 방전선의 경우에는 큰 변화가 없으나, 철 방전선과 구리 방전선은 오존발생량이 약간 증가하는 경향을 보여주며, 반면에 은 방전선의 경우는 급격히 감소하는 것을 보여준다.

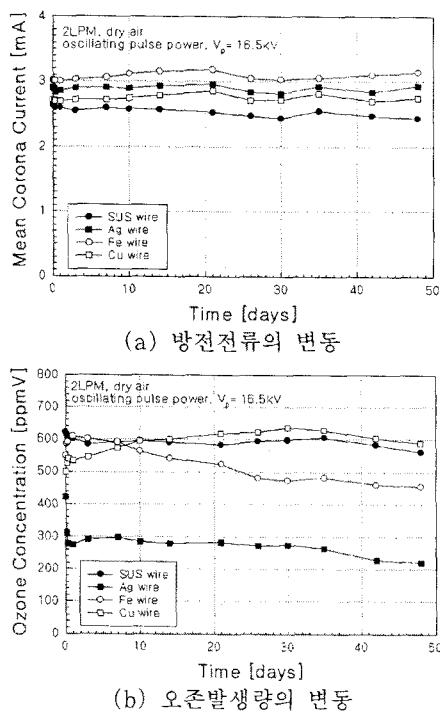


그림 13. 48일간의 방전 전류 및 오존발생량의 변동.

그림 13은 4가지 방전선의 48일 동안의 방전전류와 오존발생량의 변동을 나타낸 것이다. 그림 (a)에서는 전반적으로 방전전류는 방전 시간 변화에 따라서 큰 변화가 없는 것을 보여준다. 일반적으로 유전체 장벽 방전을 이용한 오존발생은 방전전류에 대하여 선형함수의 관계를 나타낸다고 보고된 바 있으나[10], 이 실험에서는 방전전류의 변화가 없는데도 그림 (b)에서 오존발생량이 변화한다. 이것은 방전기구 자체가 변화하였다는 것을 보여주는는데, 48일간 방전 실험후의 SEM사진에 나타난 것과 같이 방전선 표면이 산화되어 산화층이 생기고, 또한 방전선 표면과 유전체 장벽으로 이용한 유리판 표면에 공기 중 부유입자 등이 부착되어 전체적인 방전면이 증가 또는 감소되었기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 곧 방전선 표면이 변화되어 방전선, 공기중, 유전체, 유도전극으로 이어지는 보통의 유전체 장벽방전이 방전선, 산화층, 공기중, 유전체, 유도전극으로 이어지는 2종 장벽방전으로 변화한 것을 의미한다. SUS304 방전선의 경우에는 장시간의 실험에서도 오존발생량의 변화는 크게 없었으나, 은 방전선이나 철 방전선의 경우에는 방전시간의 증가에 따라 오존발생량이 감

소하는 경향을 보여 주었다. 이는 은 방전선이나 철 방전선의 경우, 오존이 발생하는 방전선의 표면이 산화되어 이 산화층이 방전을 저해하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고, 구리 방전선의 경우에는 오존발생량이 상당히 증가하다가 감소하는 경향을 보여 주었다. 이와 같은 오존발생량의 증가 또는 감소의 원인은 방전선 표면에 생겨난 새로운 장벽인 금속산화층의 형상과 전기적 성질, 즉 도체, 반도체, 절연체 중에서 어떤 성질을 띠느냐 하는 것에 따라 결정된다고 생각되어진다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 발생된 오존에 의하여 방전전극 표면에 산화층이 형성되고, 방전기구가 연면방전 형태에서 2종 장벽 방전으로 변화되면서 나타나는 오존발생의 증가 가능성을 조사하기 위하여 오존발생특성실험과 코로나 방전전극의 산화 및 오손 형태를 SEM 사진과 EDS 스펙트럼 분석을 통하여 실험적으로 연구 검토하였다. 또한 코로나방전전극으로는 상호비교를 위하여 형성되는 금속 산화물의 성질과 형태가 다를 것으로 생각되는 4가지 금속, 즉, 산화가 잘 되지 않는 스테인리스강과 산화의 정도가 다른 철, 은 그리고 구리를 선정하여 장단기간에 걸쳐 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) SEM 사진과 EDS 측정을 검토한 결과, 방전선 표면의 산화막 형성 정도가 방전전극재료 물성에 따라 크게 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 전체적으로 SUS304선은 산화층 형성정도가 낮고, 철선과 은선은 산화층이 양성하게, 그리고 구리선은 산화층이 좀 춤하게 형성된 것을 볼 수 있었다.
- (2) 48일간의 장기간 방전실험의 결과, 오존발생특성은 SUS304 방전선의 경우 약 10[%]의 감소를, 철선의 경우 17[%]의 감소를, 은선의 경우 실험의 초기 수 시간 동안 27[%] 감소하고 실험 전 범위를 통하여 총 48[%]의 감소를 보여주었으며, 반면에 구리방전선의 경우 실험 개시 30일 후 최고 28[%]의 증가를 보여주다가 다시 감소하였지만 초기치보다는 18[%] 증가했음을 보여주었다.
- (3) 오존발생특성에서 알 수 있듯이 코로나방전전극 표면에 형성되는 금속산화층은 방전기구를 연면방전에서 2종 장벽방전 형태로 변화시켜 방전을 촉진 또는 저해하는 결과를 가져오며, 특히 금속산화층의 형상과 전기적 성질에 따라 결정된다고 사료된다.

### [참 고 문 헌]

- [1] NATO Advanced Research Workshop on Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Cambridge Univ., England U.K. (Sep. 21-25, 1992)
- [2] A. Ikehata, "Application of Ozone for Environmental Pollution Control", Journal of the Institute of Electrostatics Japan, Vol. 7, No. 3, pp. 167-175, 1983(in Japanese)
- [3] M. Lippmann, "Health Effects of Ozone : a critical review," JAPCA, Vol. 39, No. 5, pp. 672-694, 1989b
- [4] K. Nashimoto, "The Effect of Electrode Materials on O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> Emissions by Corona Discharging," J. Imaging Science, Vol. 32, No. 5, pp. 205-210, 1988a
- [5] J. A. Dorsey, J. H. Davidson, "Ozone Production in Electrostatic Air Cleaners with Contaminated Electrodes", IEEE Trans. on IA, Vol. 30, No. 2, pp. 370-376, 1994
- [6] Handbook of Electrostatics, IEJ, Ohm, p. 1195, 1998
- [7] A. S. Viner, P. A. Lawless, D. S. Ensor and L. E. Sparks, "Ozone Generation in dc-Energized Electrostatic Precipitators", IEEE Trans on IA, Vol. 28, No. 3, pp. 504-512, 1992