

붕소가 도핑된 다이아몬드 전극을 이용한 오존 발생의 효과 및 응용

피영민, Akira Fujisima\*, 박수길  
 충북대학교 공업화학과, \*일본 동경대학 응용화학부

Ozone Generation Effect and application using Boron-doped Diamond Electrode

Young-Min Pi, Akira Fujisima\*, and Soo-Gil Park  
 Dept. of Industrial and Chemical Engineering, Chungbuk Nat'l University, Korea  
 \*Dept. of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo, Japan

**Abstract** - Thin, Boron-doped conducting diamond films are expected to be excellent electrodes for industrial electrolysis. Boron-doped diamond (BDD) were used as anode for generating ozone gas by electrolysis of acid solution. In this work, we have studied ozone generating system using BDD electrode. In order to determine the ozone generation properties of diamond electrode, experimental conditions, electrolyte concentration, temperature, flow rate and reaction time were varied diversely. As a result, we could confirm that ozone gas was generated successfully and the performance of diamond electrode was stable for electrolyte while PbO<sub>2</sub> electrode was disintegrated. Actually we are found that ozone amount increased by lowering the temperature of electrolyte.

Koso Chemical Co.,Ltd.)과 methanal(Guaranteed, Nacalai Tesque)의 9:1(v/v) 혼합용액을 사용하였고, 붕소원으로는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Extra pure, Wako Chemical Co., Ltd)를 사용하였다. 탄소원소에 대한 붕소원소의 비율은 10<sup>4</sup>ppm이었다.

99.99%의 순수한 수소기체가 chamber 안으로 탄소원 과 붕소원을 이동시키는 carrier gas로 사용되었고, H<sub>2</sub>의 유속은 532sccm(standard cubic centimeters per minute)으로 조절하고, 탄소원의 유속은 10sccm으로 맞추었다. 전체 압력은 100Torr로 고정시키고, 4000W의 Microwave power에서 다이아몬드 박막을 10시간 동안 증착시켰다. 합성된 다이아몬드는 Raman spectroscopy로 확인하였다.

1. 서 론

오존은 강력한 산화제로 살균, 소독, 탈색, 탈취 등의 효과등이 우수하고 화학적 성질이 잔류하지 않으므로 최종적으로 산소로 돌아가서 이차 공해를 일으키지 않기 때문에 환경분야는 물론 산업의 여러 분야에 적용하고 있으며 그 수요도 점점 증가하고 있는 실정이다.[1] 전기분해식 오존발생기는 고전압 방식의 오존발생기와는 오존 발생방식이 전혀 다르고 발생기 용량도 고전압 방식에 비하여 소규모(통상100g/hr 이하)이나 많은 장점을 가지고 있다.[2-4]

기존의 전기분해식 오존발생기는 이산화납 등의 전극을 이용하여 오존을 발생시켰으나, 이들 전극은 장시간 운전 시 전극의 구조가 바뀌고 표면 또한 오염되거나 노화되는 등의 문제점을 안고 있어 영구적으로 사용하기에는 부적합하지만, 붕소가 도핑된 다이아몬드 전극은 탁월한 경도, 우수한 물리적·화학적 안정성, 내구성을 지니는 매우 기대되는 재료이다. 또한 넓은 전위창과 낮은 잔류전류로 인해 많은 관심이 집중되고 있다.[5-11]

따라서, 본 연구에서는 전도성 다이아몬드 전극을 이용하여 오존발생기를 제작하고, 그 오존 발생기의 전기화학적 특성을 알아보고 생성된 오존의 수처리 실험을 병행하여 오존의 생태계의 오염물질을 제거 특성을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 다이아몬드 전극의 합성

붕소가 도핑된 다이아몬드 전극은 0.5 $\mu$ m의 다이아몬드 powder(Type Micron+SND, De Beers)로 연마한 n-Si(100) 기질 위에 일반적인 Microwave plasma chamber (ASTeX Corp. Woburn, MA, USA)를 이용하여 Microwave plasma chemical vapor deposition (CVD) 방법으로 합성하였다. 탄소원으로는 acetone(Guaranteed,

2.2 실험장치

전해system과 전해cell은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 셀은 테프론을 사용하여 제작하였고, 집전체로는 Cu를 사용하였으며, cathode로는 Pt plate를 사용하였다. 전해질로는 1M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액을 사용하였다. 우선 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액은 펌프를 통해 셀속으로 들어가게 된다.[12-13] 셀속에는 다이아몬드 전극이 anode, Pt plate가 cathode로 Power Supply에 연결되어 있으며, 다이아몬드 전극에서는 오존, 산소가, 백금전극에서는 수소가 발생하게 된다. 여기서 발생된 가스들과 미 반응 전해질은 다시 관을 통해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 통속으로 들어가게 된다. 통속에서 가스들은 다시 관을 통해 KI 용액속으로 버블링 된다. 이 순환과정 중 반응기 내부에서 열이 발생하지만 전해질의 계속적인 Cooling System 순환에 의해 발생열은 감소하게 되고, 반응에 의해 생성된 발생가스를 모두 포집할 수 있다는 장점을 가지게 된다. 0 $^{\circ}$ C이하의 저온실험을 위하여 반응기를 별도의 냉각기에 넣어 저온 특성을 실험하였다.

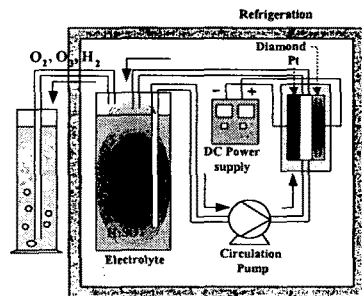


Fig. 1. Ozone generating electrochemical system

이 장치에 쓰인 전기화학 셀은 Fig 2에 나타내었다. 테프론 판으로 전체적인 셀을 구성하고 실리콘 고무를 이용하여 셀을 밀폐하였다. 다이아몬드 전극은 실버 페

이스트를 이용하여 구리 집전체와 접착시켰고, Pt plate의 경우도 동일한 방법으로 접착하였다. 실버 페이스트와 전극과의 접점의 힘을 주면서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 견디게 할 수 있도록 접점 부분을 내 산성 에폭시로 견고함을 도모하였다.

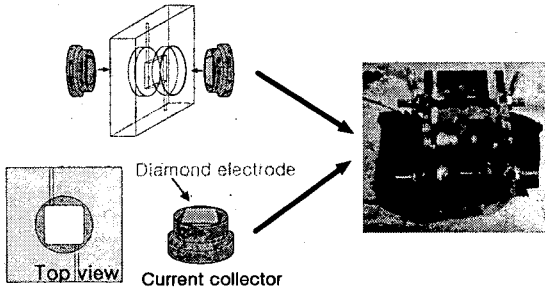


Fig. 2. Real Image of electrolysis flow cell

일정반응시간 반응 후 생성된 오존의 양은 Ozone Catcher(Ebara J. Japan)를 사용해서 측정했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SEM 및 Raman Spectra

n-Si(100) 기질 위에 성장된 다이아몬드 표면을 보면 (110)면의 다이아몬드 결정이 관찰되며, 이로써 고품질의 다이아몬드 박막이 성장하였음을 확인 할 수 있다. Fig. 3은 붕소가 도핑 된 다이아몬드의 SEM image이다.

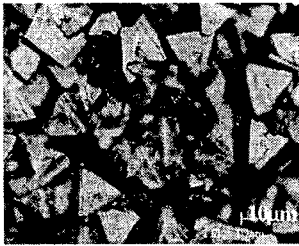


Fig. 3. SEM image of BDD

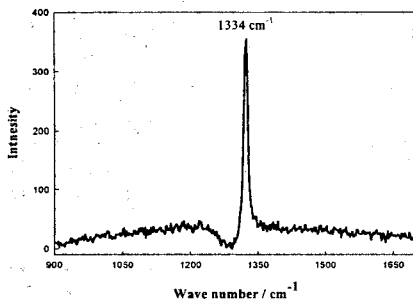


Fig. 4. Raman spectra of BDD Electrode

붕소가 도핑된 다이아몬드의 Raman spectrum에서 1334cm<sup>-1</sup>의 위치에 강한 peak는 결정성 다이아몬드의 전형적인 sp<sup>3</sup> carbon peak이다. 또한 1550cm<sup>-1</sup> 부근에 peak가 관찰되지 않는 것을 볼 때 sp<sup>2</sup> carbon (non-diamond)이 성장하지 않았음을 확인할 수 있었으

며, 이로서 다이아몬드 박막이 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. Fig. 4는 붕소가 도핑된 다이아몬드의 Raman spectrum이다.

#### 3.2. 다이아몬드전극과 PbO<sub>2</sub>전극의 전류밀도의 변화에 따른 오존 발생 특성

실험결과에서 오존 발생량은 최고 9000ppm 까지 증가하였으며, 다이아몬드전극에서의 오존 발생량이 PbO<sub>2</sub> 전극의 오존 발생량에 거의 근접하는 것을 알 수 있었다.

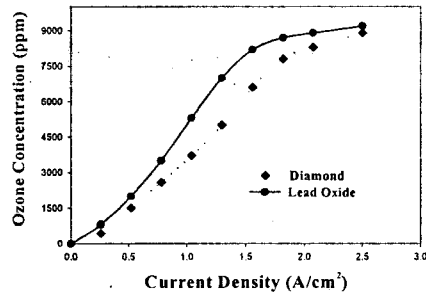


Fig. 5. Comparison of Diamond and PbO<sub>2</sub>

전류밀도를 높이면 비례적으로 증가하다가 어느 시점에서는 농도가 더 이상 증가하지 않았다. 이는 인가된 전류가 전기저항에 의해 일부가 열에너지로 전환되었기 때문이다. (실험조건은 전해질 농도:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, 유속:230ml/min, 전류밀도:0~2.5A/cm<sup>2</sup> 변화, 반응시간:30분)

#### 3.3. 전해질 농도에 따른 오존 발생 특성

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도의 증가에 따라 오존의 발생량이 증가하나 황산의 농도가 1M이상일때는 오존발생량이 급격히 감소하는 것이 관찰되었다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 전해질 역할을 하여 물의 전기분해를 돕는 역할을 하지만 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도가 너무 높으면 물이 전기분해 되기보다는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 자체의 전기분해가 되어 그 발생량이 급격히 감소하는 것으로 생각된다. 따라서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 적절한 농도는 1M 부근임을 확인할 수 있었다. Fig. 6는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도에 따라 실험한 결과이다.

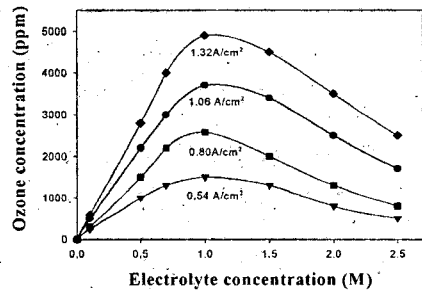


Fig. 6. Effect by electrolyte concentration

#### 3.4. 다이아몬드 전극의 장시간 안정특성

장시간 안정성 실험에서 PbO<sub>2</sub> 전극은 시간이 지남에 따라 오존 발생량이 감소를 나타내지만 다이아몬드 전극은 시간이 지나도 거의 같은 오존 발생량을 유지하는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 장시간 운전시 다이아몬드 전극과 PbO<sub>2</sub> 전극의 오존발생특성을 비교한 것으로 잘 나타나 있다.

#### 4. 결론

기존의 전극을 대신할 새로운 전극으로 다이아몬드를 이용하여 오존발생기를 제작하였고, 전극의 영구화와 더 높은 효율을 얻었다. 또한 여러 가지 조건변화를 통해서 (전류밀도, 전해질 온도, 전해질 농도, 장시간 내구성 실험)다이아몬드 전극의 오존 발생특성과 안정성을 확인할 수 있었으며, 최적의 오존 발생량은 PbO<sub>2</sub>전극에 거의 근접하는 9000ppm 까지 증가하였다.

특히 장시간 내구성 실험 시 PbO<sub>2</sub>전극은 시간이 경과함에 따라 오존 발생량이 점점 감소하나, 다이아몬드 전극은 일정한 오존 발생량을 항상 유지하였을 뿐만 아니라 전극의 표면에 아무 변화가 없는 것을 확인하였다. 특히 온도감소에 따라 전류효율이 증가하기 때문에 상온 이하의 저온(10~-10℃)에서도 오존 발생량이 급격히 증가함을 알 수 있었다. 또 다이아몬드 전극을 사용해서 생태계에 존재하는 다양한 물질 및 세균의 정화처리 결과 대부분의 물질에서 우수한 소독, 탈색, 탈취, 정화능력을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 NEDO의 연구비 지원(Project 01MB9)에 의해서 이루어졌습니다.

#### [참고 문헌]

- [1] A. A. Rouse, J. B. Bernhard, E. D. Sosa, D. E. Golden, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3417, (1999)
- [2] J. W. Lindsay, J. M. Larson, S. L. Girshick, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 481, (1997)
- [3] H. B. Martin, A. Argoitia, J. C. Angus, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2959, (1999)
- [4] Y. Einaga, Gyu-sik Kim, Soo-Gil Park, A. Fujishima, *Diamond and Related Materials* **10**, 3-7, (2001)
- [6] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science*, **241**, 913, (1988)
- [7] W. A. Yarbrough, R. Messier, *Science*, **247**, 688, (1990)
- [8] W. Piekarczyk, W. A. Yarbrough, *J. Cryst. Growth*, **108**, 583, (1991).
- [9] K. Hirabayashi, Y. Hirose, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 48, (1996)
- [10] E. Popa, Y. Kubota, D. A. Truk, and A. Fujishima, *Anal. Chem.*, in press.
- [11] I. J. Shon, Munir, Z. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, (1998) 3243.[5] A. Neubrand, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, (1998) 1179.
- [12] T. Yano, D. a. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1870(1998).
- [13] *Diamond Films: Recent Developments*, D. M. Gruen, I. Buckley-Golder, Eds., *Mater. Res. Soc. Bull* **23** (no.9) (1998).

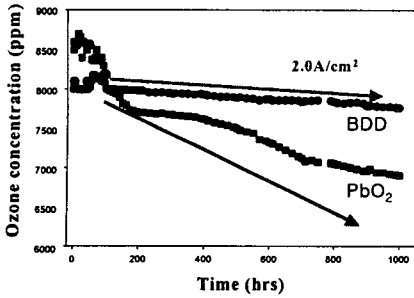


Fig. 7 Durability test of ozone generator on BDD and PbO<sub>2</sub> electrode

#### 3.5. 전해질 온도에 따른 오존 발생 특성

첫 번째 실험과 동일한 조건 하에 전류밀도를 1.27A/cm<sup>2</sup>으로 고정하여 온도에 변화에 따른 오존 발생 실험을 진행하였다. 실험결과 전해질의 온도가 낮아짐에 따라 오존의 농도가 증가하는 경향을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소함으로써 전류효율이 증가하였기 때문이다. Fig. 8는 전해질온도에 따른 오존의 발생량을 나타낸 그래프이다.

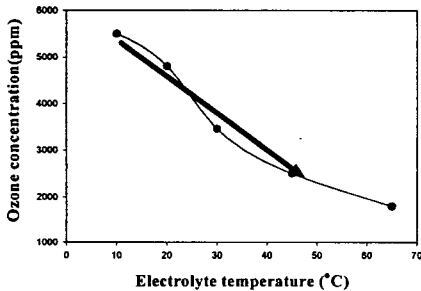


Fig. 8. Effect by electrolyte temperature

#### 3.6 발생한 오존의 수 처리 효과

다이아몬드 전극을 이용해서 발생한 오존의 효과를 알아보기 위해 다양한 부분의 응용결과 Table. 1과 같은 결과를 얻었다. 비눗물과 소변의 오존 처리 결과 정화능력은 거의 없었지만 담배연기, 메틸오렌지, 그리고 잉크 용액은 시간이 지남에 따라 오존의 강력한 산화력에 의해 깨끗이 정화됨을 알 수 있었다.

Table. 1 Ozone Treatment by Various Materials

	Ozone concentration	Time	Discoloring	Judgment
Soap solution	1000ppm	10	×	Poor
Urine	1000ppm	10	△	Normal
Cigarette smoke	1000ppm	10	◎	Excellent
Methyl orange	1000ppm	10	◎	Excellent
Ink	1000ppm	10	◎	Excellent