

붕소도핑 다이아몬드 전극을 이용한 수용성 폐절삭유의 전기화학적 특성연구

박진혁 · 김태규[†]

부산대학교 나노메카트로닉스공학과

A Study on the Electrochemical Properties of Water-soluble Waste Cutting Oil using Boron-Doped Diamond Electrodes

J.H. Park, T.G. Kim[†]

Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Abstract In metal cutting, water-soluble cutting oil is used for cooling the surface of the workpiece and improving the surface roughness. However, waste cutting oil contains preservatives and surfactants, and if it is discarded as it is, it has a great influence on environmental pollution. For this reason, regulations on the use of cutting oil are being stricter. Hence, the development of eco-friendly treatment technologies is required. In this study, a diamond electrode doped with boron on a niobium substrate was deposited by thermal filament chemical vapor deposition and waste cutting oil was treated using an electrochemical method. Compared to the total amount of organic carbon contained in the waste cutting oil, it was confirmed that the boron-doped diamonds developed from this study showed much better performance than electrodes that has been widely used before.

(Received November 16, 2022; Revised November 19, 2022; Accepted November 21, 2022)

Key words : Water-soluble cutting oil, Boron doped diamond (BDD) electrode, Total organic carbon (TOC)

1. 서 론

최근 지구온난화로 인한 이상기후의 발생으로 수해 등의 재난사고가 빈번하게 발생하고 있다. 전 세계적으로 탄소중립을 선언하고 지구를 지키기 위한 노력이 활발하게 진행되고 있는 실정이다. 특히, 산업화의 발달로 다양한 종류의 산업폐수가 다량 방출됨에 따라서 난분해성 화합물로 인한 수질 및 토양오염이 날로 심각해져 가고 있으며, 각종 질병을 유발하고 있다[1].

기계 산업에서는 금속 절삭가공 시 가공물 표면의 마찰저항 감소와 냉각작용 그리고 미려한 표면광택 및 표면조도 향상 등의 목적으로 수용성 절삭유를 사용하게 된다. 이러한 절삭유는 방부제와 계면활성제 등이 첨가되어있어서 피부염 발생과 심각한 환경문제를 유발하므로 절삭유의 사용규제가 엄격해지고 있으며, 이의 친환경적인 처리기술이 요구되고 있

다[2]. 폐수 및 폐유 등의 친환경적 처리방법으로는 Filtration, Hydrocyclone, UV Sterilization, Electrolysis 와 Nanobubble 방법 등이 있다[3].

다이아몬드는 기계적, 광학적, 화학적 특성이 우수한 것으로 알려져 있고, 부도체로서 고경도 피삭재의 절삭공구나 석재가공용 공구로 많이 사용되고 있다. 산업용으로 사용되는 합성다이아몬드는 고온고압법 (high temperature & high pressure)과 CVD(chemical vapor deposition)법으로 증착되고 있다. CVD 다이아몬드 합성 시 탄화수소에 미량의 붕소(boron)가스를 도핑하면 탄소 원자와 붕소 원자의 상호작용에 의해 전기전도성 특성을 가진다는 연구결과가 알려졌으며, 최근에는 전기전도성 다이아몬드를 산업에 응용하고자하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[4, 5].

본 연구에서는 붕소도핑 다이아몬드(boron doped diamond; BDD)를 전극으로 사용하여 금속 절삭가공 공정에서 필연적으로 사용되는 수용성 폐 절삭유

[†]Corresponding author. E-mail : tgkim@pusan.ac.kr

처리를 전기분해법으로 처리하는 연구를 수행하고자 하였다. 전기화학적 수 처리법은 오래전 부터 잘 알려진 방법이나, 다양한 전극의 종류 및 제작형태에 따라 그 특성과 효율성능에 큰 영향을 미치게 된다. 전극의 종류로 이산화납(PbO_2), 백금(Pt), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및 니오븀(Nb) 등은 잘 알려진 양극(Anode) 전극재료이다[6]. 이들 재료는 중금속 또는 희귀금속으로 고가인 단점이 있다. 또한 최근에는 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta) 또는 구리(Cu) 등을 사용한 불용성 전극(insoluble electrode)이 많이 적용하고 있으며, 선박평형수 처리를 위한 붕소도핑 다이아몬드 전극의 적용도 시도하고 있다[4]. 전기화학적 전극은 고효율의 전기분해 처리능력과 장시간의 전극수명이 핵심요소이다. BDD 전극은 강한 산화조건에서 안정성이 높고, 산소 및 수소발생 과전압이 매우 높아 전위 창(potential window)이 넓기 때문에 그로 인한 바탕전류(background current)가 매우 작은 우수한 특성을 가지고 있다[7].

본 연구에서는 폐 절삭유 처리를 위한 전기분해 방법으로 니오븀(Nb)과 티타늄(Ti)기판에 HF(hot filament) CVD법으로 BDD 전극을 증착하고 전기화학 처리를 위한 수조장치를 제작하였다. 전해질(electrolyte)이 첨가된 폐 절삭유에 직류전압을 인가하여 전기분해 작용을 실시하여 폐 절삭유에 함유된 총 유기탄소(total organic carbon; TOC)의 전기분해 특성과 처리효율 등에 대해서 조사하였다.

2. 실험 및 실험방법

2.1 BDD 전극 제작

본 연구에서 수행할 수용성 폐 절삭유의 전기분해 실험을 진행하기 위해 BDD 증착을 위한 기판재료로 니오븀(Nb) 소재를 선정하였다. 니오븀은 열적 특성이 우수하여 고온의 플라즈마에서도 기판이 휘거나 변형되지 않고, CVD 다이아몬드 증착에 따른 부착력이 우수한 장점을 가지고 있다. 하지만 소재의 단가가 높은 것이 단점이다. 전극 전체의 크기는 직경 148 mm로 제작하였으며, Electrode pin과 결합시 양 극간의 간섭을 방지하고자 중심부에서 49 mm 떨어진 부분을 절단하였다. 직경 10 mm의 Hole은 Electrode 연결을 위해 가공하였고 직경 4 mm의

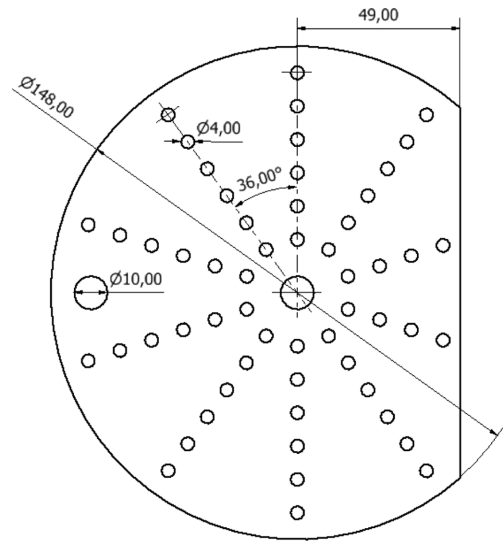


Fig. 1. 2D design of electrode plate.

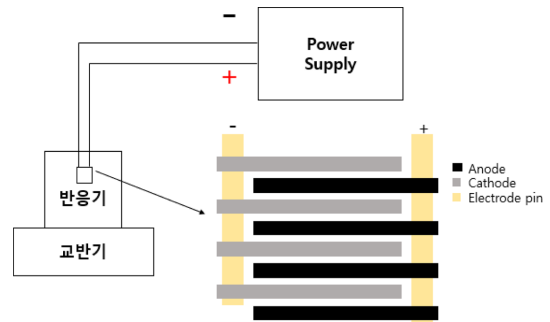


Fig. 2. Schematic diagram of electrolysis system.

Hole은 전기분해 시 발생하는 부유물의 응집을 막고 내부 절삭유의 순환을 위해 가공하였다. 가공된 전극판의 전체적인 형상은 Fig. 1과 같다.

2.2 전기분해 장치 제작

본 연구에서 수용성 폐 절삭유의 전기분해 효율을 높이기 위해 Anode와 Cathode를 각각 4개씩 적층한 Stack 형식으로 제작하였다. 전원 공급을 위한 Power supply와 각각의 Anode와 Cathode를 연결하기 위한 electrode pin 및 내부 폐 절삭유의 순환을 위한 교반기로 구성되었다. 전기분해 장치의 전체적인 구조 및 모식도는 Fig. 2와 같다.

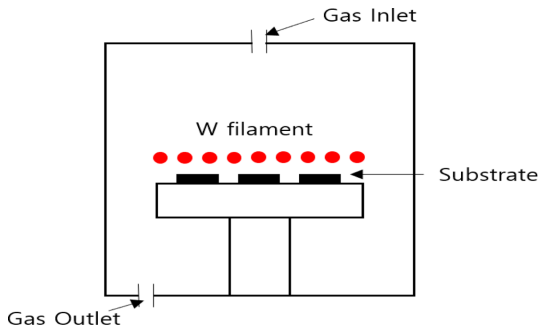


Fig. 3. Schematic diagram of HFCVD system.

Table 1. Deposition conditions of BDD thin film by HFCVD

Substrate temp. (°C)	750
Filament temp. (°C)	2,000
Working pressure (torr)	30
CH ₄ /H ₂ ratio (%)	2.5
Deposition time (hr)	5
B/C ratio (ppm)	0, 1000, 2000, 4000 6000, 8000

2.3 BDD 박막 증착

우수한 물리적 특성과 높은 전위창을 특성을 갖는 BDD 박막을 HFCVD 법으로 니오븀 기판의 표면에 증착하였다. 증착 과정에서 도핑 시 사용되는 Diborane(B₂H₆) 가스의 농도를 조절하여 전극으로 사용할 수 있는 최적의 조건을 찾고자 하였다. BDD 박막을 증착하기 위한 전처리 공정으로 마이크로 다이아몬드 분말로 ultra sonicater을 사용하여 Seeding 및 표면에 미세한 scratch를 내어 부착력을 향상하기 위한 공정을 1시간 진행하였다. 그 후 아세톤, 에탄올 및 DI water로 각각 10분간 초음파 세정을 진행하였다. 박막증착은 텅스텐 필라멘트를 열원으로 사용한 CVD 법으로 증착하였다. 공정 개략도는 Fig. 3과 같으며 공정 조건은 Table 1에 나타내었다. 증착 조건에서 보론과 탄소의 비율을 조절하여 박막의 성장 및 전기화학적 특성을 분석하였다.

2.4 전기분해 실험

전기분해 실험은 Fig. 2에서 제시된 전기분해 장치를 이용하여 진행하였다. 수용성 폐 절삭유의 전기분해는 물속에 용존된 유기 탄소를 BDD 전극의 넓은

Table 2. Condition of electrolysis test

Anode	Cathode	NaCl (wt%)	Waste cutting water (ml)
BDD/Nb	Nb	3	500

전위창을 이용하여 분해하고 이를 부유물로 응집시켜 처리하는 방식으로 이루어진다.

Anode와 Cathode 사이에 절연체 역할을 함께 수행할 수 있으며 열적 및 화학적으로 안정한 Si 재질의 Spacer를 사용하여 일정한 수준의 전기분해가 가능하도록 하였고, 선행 연구를 참고하여 전극 간의 간격은 3 mm로 하였다. Table 2는 전기분해 실험조건을 나타내었고, 전기분해 효율을 높이기 위한 전해질로는 NaCl을 0.3 wt% 첨가하여 진행하였다. Anode는 BDD 박막이 증착된 Nb 기판을 사용하였고 Cathode는 동일 소재인 니오븀을 사용하였다. 실험에 사용된 폐 절삭유는 500 ml를 사용하였으며, 기계절삭 가공공장에서 사용 중인 수용성 절삭유(W2 중 3호 Semi-Chemical type)로서 절삭가공 사업장에서 약 3개월간 사용하고 폐기되는 절삭유를 수거하여 사용하였다. 박막 증착의 최적조건을 찾기 위해 증착된 BDD 전극표면을 Raman spectroscopy, XRD, CV curve, 4 point probe, Hall mobility 등으로 분석하였고, 총 유기탄소량은 TOC 분석기(B3500c, Hach)를 사용하여 분석하였다. 기존에 전기분해에 사용되는 Ti 전극과의 성능 비교를 위해 15분 간격으로 비교 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 4는 HFCVD에 의해 증착된 붕소도핑 다이아몬드 결정의 사진이다. 결정립 크기(Grain size)는 약 1-2 μm이고, 5시간 증착 후 약 4 μm 두께로 증착됨을 알 수 있다. Fig. 5는 붕소 도핑에 따른 시간당 BDD의 증착율을 나타낸 그래프이다. 기존의 연구결과와 마찬가지로 다이아몬드 박막 증착 시 붕소가 도핑되면 성장률이 떨어지는 결과를 보인다.

Fig. 6은 Nb 기판에 조건별로 증착된 BDD 박막의 Raman spectrum 분석 결과이다. 붕소가 도핑되지 않은 박막에서는 D-peak인 1332 cm⁻¹가 관찰되며 붕소가 도핑된 다이아몬드의 박막들에서는 BDD

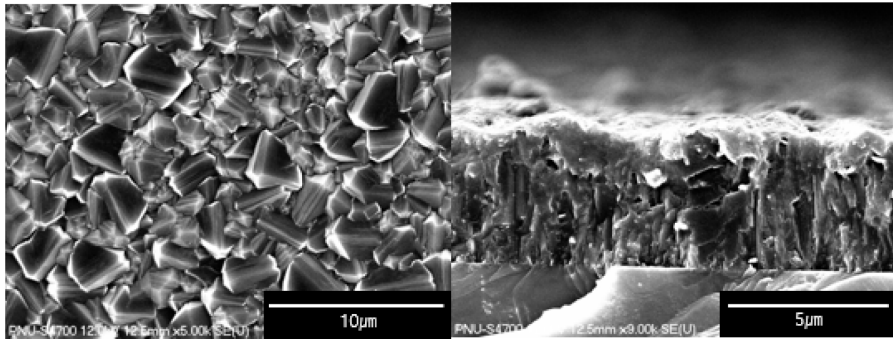


Fig. 4. SEM image of BDD film deposited on Nb substrate.

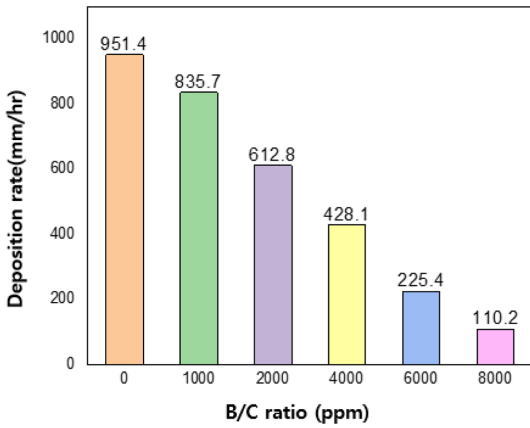


Fig. 5. Deposition Rate according to B/C ratio.

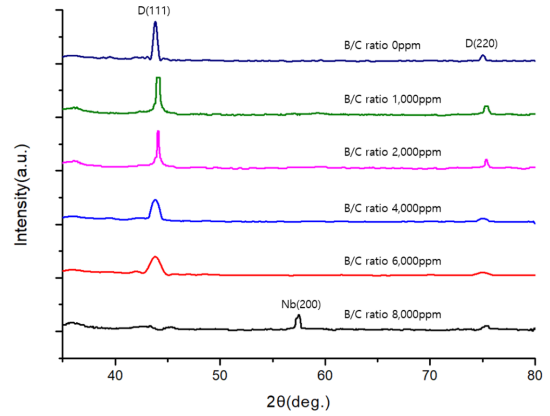


Fig. 7. XRD analysis of BDD thin film deposited on Nb.

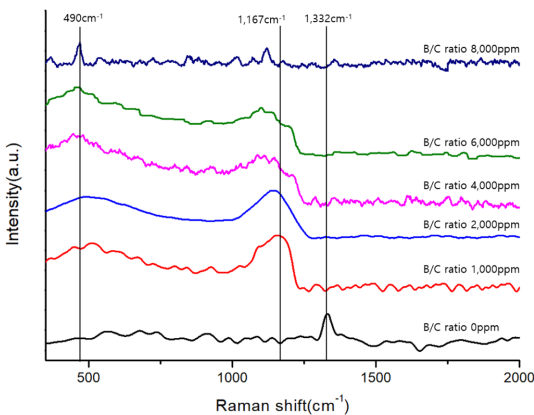


Fig. 6. Raman spectrum of BDD thin film deposited on Nb substrate.

의 특징인 약 500 cm^{-1} 부근의 broad한 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 일반적인 다이아몬드는

탄소 원자로만 구성되어있으나, 공정 시 붕소를 도핑 가스로 사용하게 되면 성막 시 탄소 격자 자리에 붕소가 일부 치환되고, 탄소 원자와 붕소 원자는 원자의 크기가 다르므로 구조적 뒤틀림(격자 결함)이 발생한다[8]. 이렇게 격자 결함이 발생하면 D-peak가 좌측으로 shift되게 되고, 라만 스펙트럼 분석 결과 좌측으로 shift된 D-peak가 관찰되었다. 이를 통해 붕소가 적절히 도핑되었음을 확인할 수 있다. 또한 B/C ratio가 증가할수록 shift 되는 정도가 더 크게 나타남도 확인할 수 있다.

Fig. 7은 조건별로 증착된 다이아몬드 박막의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

B/C ratio 0~6,000 ppm까지 D(111), D(220)의 피크가 관측되었으며 붕소도핑 농도가 높아질수록 D peak의 intensity가 감소하는 모습을 확인할 수 있다. B/C ratio가 8,000 ppm일 때는 Nb(200)에 해당하는

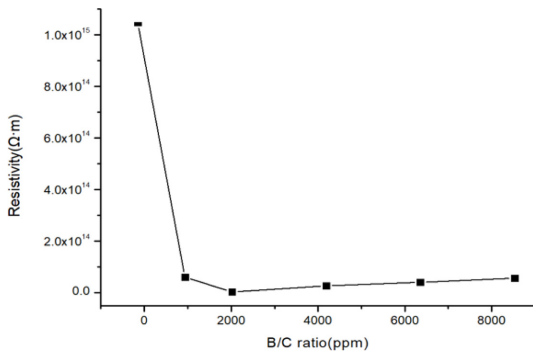


Fig. 8. Resistivity of BDD thin film deposited on Nb.

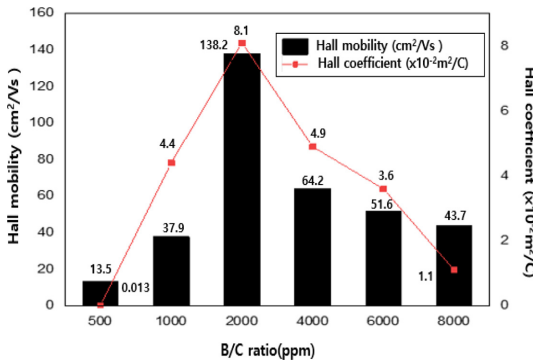


Fig. 9. Hall mobility and coefficient of BDD thin film deposited on Nb substrate.

peak가 검출되었는데, 이는 Fig. 5의 결과에서 알 수 있듯이 BDD 박막의 성장이 매우 느려서 니오븀 기판의 peak가 검출되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 4-point probe를 사용하여 증착된 다이아몬드 박막들의 저항을 측정된 결과이다. 붕소가 도핑되지 않은 다이아몬드는 부도체이므로 저항이 무한대로 나타났지만, 붕소가 도핑 되면 정공이 생겨 전기 전도도를 가지게 된다. 분석결과 B/C ratio 2,000 ppm에서 가장 낮은 저항이 나타나는 것을 확인하였다.

Fig. 9는 BDD 박막의 홀 이동도 및 홀 계수를 나타낸 그래프이다. 홀 이동도와 홀 계수는 B/C ratio가 2,000 ppm이 될 때까지 증가하다가 이후 감소하는 것으로 나타난다. 위의 결과들로 미루어 B/C ratio 2,000 ppm이 전기분해용 전극으로 최적의 조건임을 확인하였다.

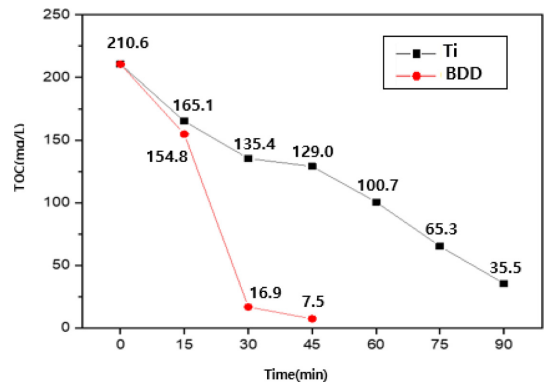


Fig. 10. Comparison of TOC analysis of Ti and BDD according to electrolysis.

Fig. 10은 기존 전기분해에 사용되는 Ti 전극과 본 연구에서 사용한 BDD 전극을 사용하여 수용성 폐절삭유를 전기화학 처리시간을 15분 간격으로 처리하여 총 유기탄소량(TOC)을 측정하여 나타낸 비교결과 그래프이다. TOC 분석은 하크사(Hach, B3500c)를 사용하여 분석하였다. 45분 전기화학처리 기준으로 Ti 전극보다 BDD 전극이 17배 더 빠르게 분해되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 기존의 Ti 전극보다 BDD 전극이 상당히 높은 효율을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 폐 절삭유에는 다양한 유무기물과 금속성분 등이 함유되어있는 점을 감안하면 추후 폐 절삭유에 함유된 복합성분들이 전기분해에 미치는 영향에 관한 정밀분석도 필요할 것으로 판단된다. 아울러 총 질소(Total nitrogen; TN), 총 인(Total phosphorus) 함량 등에 대한 분석도 필요하나, 본 연구에서는 우선적으로 TOC 분석 결과로 제한하여 고찰하였다.

4. 결 론

금속 절삭가공 공정에서 필연적으로 사용되는 수용성 폐 절삭유 처리를 위한 방법으로 니오븀(Nb) 기판에 붕소도핑 다이아몬드(BDD)를 증착한 전극을 제작하고, 전기화학 처리방법을 연구하였다. BDD 증착 시 붕소 도핑 양을 B/C ratio의 형태로 조절하여 전극으로 사용 시 최적의 조건을 확립하여 폐 절삭유에 함유된 TOC 측정을 통해 전기화학적 처리가능성을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 니오븀(Nb) 기판에 BDD 증착 시 붕소 도핑량이 증가할수록 박막의 성장률이 저하되는 현상을 나타내었고, B/C ratio 2,000 ppm에서 가장 낮은 전기 저항과 높은 홀 이동도 및 홀 계수가 나타남을 알 수 있었다.

2. 총 유기탄소량(TOC) 분석을 통해 기존 전기분해에 사용되는 Ti 전극과 BDD 전극의 성능비교 결과, BDD 전극의 사용이 Ti 전극보다 약 17배의 월등한 성능향상을 확인할 수 있었다.

3. 따라서 수용성 폐 절삭유 처리에 있어서 CVD로 증착한 BDD 전극을 활용한다면 종래에 사용되는 타 전극보다 우수한 성능향상을 기대할 수 있을 것으로 판단되고, 금속 절삭가공의 산업분야에 많은 적용이 가능할 것으로 사료된다.

후 기

본 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. G. E. Harlow : American Museum of Natural History, (1998) 214-272.
2. A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, and J. Achard : Curr. Appl. Phys., (2001) 479.
3. C. Feng, N. Sugiura, S. Shimada, and T. Maekawa : J. Hazard. Mater., **103**(1-2) (2003) 65-78.
4. S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, A. Chayahara, T. Teraji, and S. -I Shikata : Diamond and Related Materials, **48** (2014) 19-23.
5. M. H. Um, B. Y. Ha, and H. C. Kang : Clean Tech., **9**(3) (2003) 133-144.
6. Y. Tian, X. Chen, C. Shang, and G. Chen : J. Electrochem. Soc., **153**(7) (2006) 180-185.
7. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Wünsche, and M. Blaschke : Electrochemistry Communications **8**(5) (2006) 883-886.
8. X. H. Wang, G. -H. M. Ma, WeiZhu, J. T. Glass, L. Bergman, K. F. Turner, and R. J. Nemanich : Diamond and Related Materials **1**(7) (1992) 828-835.