



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0144652
(43) 공개일자 2020년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/27 (2006.01) B05D 1/18 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 16/271 (2013.01)
B05D 1/185 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0072578

(22) 출원일자 2019년06월19일

심사청구일자 2019년06월19일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

임대순

서울특별시 성동구 고산자로4길 34, 303동 1402호
(응봉동, 응봉동리버그린동아아파트)

이충현

서울특별시 영등포구 국회대로54길 10, 106동 70
1호 (아크로타워스퀘어)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 유광철, 강일신

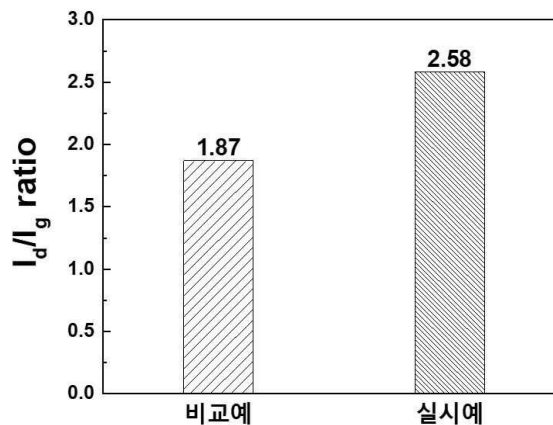
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 다이아몬드 전극의 제조 방법 및 이로 제조된 다이아몬드 전극

(57) 요약

본 발명은 (A) 표면에 나노 구조체를 포함하는 기판을 준비하는 단계; (B) 상기 나노 구조체의 표면에 다이아몬드 박막을 배치하는 단계; 및 (C) 상기 다이아몬드 박막을 플라즈마 처리하는 단계; 를 포함하고, 단계(C)에서, 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp³ 탄소상/sp² 탄소상의 신호감도비율(I_D/I_G intensity ratio)이 2보다 큰 다이아몬드 전극의 제조 방법 및 이로 제조된 다이아몬드 전극을 개시한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C02F 1/46109 (2013.01)

C23C 16/0272 (2013.01)

C23C 16/56 (2013.01)

C02F 2001/46147 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	E4180007006040000000000000
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업
연구과제명	산업폐수 생태독성 저감을 위한 나노기술 기반 여과/산화/흡착 고도처리기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.01 ~ 2019.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 표면에 나노 구조체를 포함하는 기판을 준비하는 단계;
(B) 상기 나노 구조체의 표면에 다이아몬드 박막을 배치하는 단계; 및
(C) 상기 다이아몬드 박막을 플라즈마 처리하는 단계; 를 포함하고,
단계(C)에서,
플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp^3 탄소상/ sp^2 탄소상의 신호감도비율(I_D/I_G intensity ratio)이 2보다 큰 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
단계(C)에서,
상기 다이아몬드 박막에서 sp^2 탄소상의 일부는 식각되어 제거되는 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
단계(C)에서,
상기 다이아몬드 박막에서 sp^2 탄소상의 일부는 sp^3 탄소상으로 상변화되는 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
단계(C)에서,
플라즈마 처리 시,
플라즈마 소스는 수소 가스이고,
플라즈마 반응 온도는 700°C 내지 1300°C 이고,
플라즈마 반응 시간은 5분 내지 90분인 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
단계(B)는
(B-1) 상기 기판 표면에 양전하를 도입하는 단계, 및
(B-2) 상기 기판 표면에 음전하를 도입하면서 다이아몬드 입자를 결합시켜 다이아몬드 박막을 형성하는 단계,

및

(B-3) 화학기상증착을 통해 다이아몬드 입자에 전도성 불순물을 도핑하는 단계,
를 포함하는 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

단계(B-1)에서,

상기 양전하는 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드)(PDDA, poly(diallyl Dimethyl ammonium chloride)), 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS, poly(styrene 4-sulfonate)), 폴리(에틸렌이민)(PEI, poly(ethyleneimine)), 폴리 S-119(P-S-119), 폴리아닐린(PA, Polyaniline) 및 나피온(NAFION)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상으로부터 도입되어 이루어지는 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

단계(B-2)에서,

상기 음전하는 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS, poly(styrene 4-sulfonate))로부터 도입되어 이루어지는 다이아몬드 전극의 제조 방법.

청구항 8

나노 구조체를 포함하는 기판; 및

상기 나노 구조체 표면에 배치되며, 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막; 을 포함하고,

상기 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp^3 탄소상/ sp^2 탄소상의 신호감도비율(I_D/I_G intensity ratio)이 2보다 큰 다이아몬드 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 플라즈마 처리 시,

상기 다이아몬드 박막에서 sp^2 탄소상의 일부는 식각되어 제거되는 다이아몬드 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 플라즈마 처리 시,

상기 다이아몬드 박막에서 sp^2 탄소상의 일부는 sp^3 탄소상으로 상변화되는 다이아몬드 전극.

청구항 11

제8항에 있어서,

플라즈마 처리 시,
플라즈마 소스는 수소 가스이고,
플라즈마 반응 온도는 700℃ 내지 1300℃이고,
플라즈마 반응 시간은 5분 내지 90분인 다이아몬드 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이아몬드 전극의 제조 방법 및 이로 제조된 다이아몬드 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다이아몬드는 기존에 연구되어지고 있던 전극용 재료들보다 넓은 전위창(wide potential window), 낮은 배경전류(background current), 화학적/물리적 안정성(chemical & mechanical stabilities) 및 표면 개질의 용이성 등의 우수한 전기화학적 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 전기화학장비의 전극으로써 각광을 받고 있다.

[0003] 특히 붕소가 도핑된 다이아몬드(BDD; boron-doped diamond) 전극은 높은 산소발생 전위(oxygen evolution potential)를 가져 물의 전기분해 시 산소 대신 발생하는 OH 라디칼 생성율이 높아 이를 통한 전기화학적 폐수 처리에 응용 시 타 금속 또는 산화물계 전극재료보다 훨씬 높은 효율로 수중 난분해성 유기물질을 산화시킬 수 있다는 장점으로 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 다이아몬드 전극은 아직까지 비표면적이 낮고 제조단가가 비싸다는 문제점이 있기 때문에 동일 전극면적 대비 산화효율을 더욱 높일 필요가 있다.

[0004] 통상적으로 높은 비표면적을 갖는 전극을 제조하기 위해서는 나노 구조의 형상을 갖는 실리콘과 같은 기판재료 표면에 나노 다이아몬드를 코팅한 뒤 기상화학증착법으로 다이아몬드 결정을 성장시켜 나노 구조의 형상을 갖는 다이아몬드 구조체를 제조한다. 이렇게 제조된 다이아몬드 전극은 1000 μm 미만의 나노 구조체 기판 표면에 코팅되어 있으므로 다이아몬드 결정은 필연적으로 나노 결정으로 이루어 지게 된다. 이러한 나노 결정 다이아몬드 전극의 sp³ 탄소상의 비율은 일반적으로 70% 내외로 알려져 있으며, 나머지 30% 는 sp² 탄소상 및 비정질 탄소상(amorphous carbon)을 포함하는 결함구조(defect)를 갖는다.

[0005] 물의 전기분해를 통한 OH 라디칼의 전기화학적 형성은 sp³ 탄소상을 갖는 다이아몬드 막 표면에서 일어나므로 이의 비율이 높을수록 전기화학적 폐수처리 시 그 처리 능력이 우수 해진다.

[0006] 이러한 sp³ 탄소상 비율을 높이하고자 나노 결정 다이아몬드 전극 제조 시 기상화학 증착 온도, 시간, 가스 비 및 유량을 조절하는 등의 연구들이 진행되어왔지만, 이러한 바텀업(bottom-up) 방식은 sp³/sp² 비율을 눈에 띄게 향상시키지 못할 뿐 아니라, 모든 공정조건들이 서로 유기적인 관계로 엮여 있어 결정상의 크기, 막 두께, 보론 도핑 농도 등 막 형성 시 초기물성에 지대한 영향을 끼치므로 이에 대한 최적조건을 찾아내는 것이 매우 어렵다.

[0007] 따라서, 간결하고 효과적인 방법으로 sp³ 탄소상 비율을 높일 수 있는 나노 결정 다이아몬드 전극을 제조하는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 나노 결정 다이아몬드를 기반으로 하는 전극의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 낮은 sp³ 탄소상 비율을 가지는 일반적인 나노 결정 다이아몬드 전극을 플라즈마 처리를 이용한 후처리 공정을 통해 높은 sp³ 탄소상 비율을 갖는 다이아몬드 전극의 제조 방법 및 이로 제조된 다이아몬드 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 실시예에 따른 다이아몬드 전극의 제조 방법은 (A) 표면에 나노 구조체를 포함하는 기판을 준비하는 단계; (B) 상기 나노 구조체의 표면에 다이아몬드 박막을 배치하는 단계; 및 (C) 상기 다이아몬드 박막을 플라즈마 처리하는 단계;를 포함하고, 단계(C)에서, 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp³ 탄소상/sp² 탄소상의 신호감도비율(I_D/I_G intensity ratio)이 2보다 클 수 있다.
- [0011] 단계(C)에서, 상기 다이아몬드 박막에서 sp² 탄소상의 일부는 식각되어 제거될 수 있다.
- [0012] 단계(C)에서, 상기 다이아몬드 박막에서 sp² 탄소상의 일부는 sp³ 탄소상으로 상변화될 수 있다.
- [0013] 단계(C)에서, 플라즈마 처리 시, 플라즈마 소스는 수소 가스이고, 플라즈마 반응 온도는 700℃ 내지 1300℃이고, 플라즈마 반응 시간은 5분 내지 90분일 수 있다.
- [0014] 단계(B)는 (B-1) 상기 기판 표면에 양전하를 도입하는 단계, 및 (B-2) 상기 기판 표면에 음전하를 도입하면서 다이아몬드 입자를 결합시켜 다이아몬드 박막을 형성하는 단계, 및 (B-3) 화학기상증착을 통해 다이아몬드 입자에 전도성 불순물을 도핑하는 단계,를 포함할 수 있다.
- [0015] 단계(B-1)에서, 상기 양전하는 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드)(PDDA, poly(diallyl Dimethyl ammonium chloride)), 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS, poly(styrene 4-sulfonate)), 폴리(에틸렌이민)(PEI, poly(ethyleneimine)), 폴리 S-119(P-S-119), 폴리아닐린(PA, Polyaniline) 및 나피온(NAFION)로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나 이상으로부터 도입되어 이루어질 수 있다.
- [0016] 단계(B-2)에서, 상기 음전하는 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS, poly(styrene 4-sulfonate))로부터 도입되어 이루어질 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 다이아몬드 전극은 나노 구조체를 포함하는 기판; 및 상기 나노 구조체 표면에 배치되며, 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막;을 포함하고, 상기 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp³ 탄소상/sp² 탄소상의 신호감도비율(I_D/I_G intensity ratio)이 2 보다 클 수 있다.
- [0019] 상기 플라즈마 처리 시, 상기 다이아몬드 박막에서 sp² 탄소상의 일부는 식각되어 제거될 수 있다.
- [0020] 상기 플라즈마 처리 시, 상기 다이아몬드 박막에서 sp² 탄소상의 일부는 sp³ 탄소상으로 상변화될 수 있다.
- [0021] 플라즈마 처리 시, 플라즈마 소스는 수소 가스이고, 플라즈마 반응 온도는 700℃ 내지 1300℃이고, 플라즈마 반응 시간은 5분 내지 90분일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극은 기존 다이아몬드 전극보다 sp³ 탄소상의 비율이 높아 물의 전기분해로 인한 OH 라디칼 생성량이 높아 폐수 산화능력이 뛰어나다.
- [0023] 또한, 본 발명의 실시예에서 수소 플라즈마 처리 공정은 다이아몬드 전극 표면에 탄소막의 식각을 유도하여 나노 결정 표면적을 증가시킴으로써 다이아몬드 전극을 사용하여 폐수처리 시 전기화학적 유기물 산화 효과를 크게 향상시킬 수 있다.
- [0024] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 실시예에 따라 제조되는 다이아몬드 전극의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이고,
 도 2는 실시예 중 기판에 형성된 나노 구조체로 활용되는 형상을 개략적으로 나타낸 예시도이고,
 도 3은 실시예 중 플라즈마 처리 공정을 개략적으로 나타낸 예시도이고,
 도 4는 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극의 SEM 사진 및 플라즈마 처리에 따른 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이고,

도 5는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극의 라만분석결과를 나타낸 그래프이고,
 도 6은 도 5의 라만분석결과와 D 밴드와 G 밴드를 적분한 신호감도비율을 나타낸 그래프이고,
 도 7은 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극을 이용하여 폐수를 처리하는 장치를 개략적으로 나타낸 예시도이고,
 도 8은 비교예 및 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극의 cyclic voltammetry를 비교하여 나타낸 그래프이고,
 도 9는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극의 COD 제거율을 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0027] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0028] 본 발명의 실시예는 나노 결정으로 이루어진 다이아몬드 전극 제조 공정 시 고온 플라즈마 처리 공정을 도입하여 sp² 탄소상의 식각 및 sp³ 탄소상으로의 상전이를 유도하여, sp³ 탄소상이 증대된 전극을 형성하는 다이아몬드 전극 제조 방법 및 이로 제조된 다이아몬드 전극에 관한 것이다.
- [0029] 보다 구체적으로 상기 제조방법을 설명하자면, 우선, 나노 결정으로 이루어진 다이아몬드 막을 갖는 전극을 준비한다. 상기 나노 결정 다이아몬드 전극의 표면 형상은 그 종류에 특별히 한정이 없고, 예를 들면 길이방향으로 신장된 구조를 갖는 나노 와이어, 나노 튜브 및 나노 로드 등으로부터 선택될 수 있고, 상기 나노 와이어, 나노 튜브 및 나노 로드의 구체예로는 탄소 나노 와이어, 탄소 나노 튜브 및 탄소 나노 로드 등이 있으며, 더욱 바람직하게는 나노 와이어가 있다.
- [0030] 이후, 상기 준비된 나노 결정 다이아몬드 전극을 고온 플라즈마 처리가 가능한 챔버에 넣고 고온 온도에서 RF 전원을 인가하여 H₂ 플라즈마를 이용하여 표면처리를 실시한다.
- [0032] 상세히 설명하면, 본 발명의 실시예에 따른 다이아몬드 전극의 제조방법은 도 1 내지 도 3을 참조하면,
- [0033] (A) 표면에 나노 구조체를 포함하는 기판을 준비하는 단계;
- [0034] (B) 상기 기판의 표면에 다이아몬드 박막을 배치하는 단계; 및
- [0035] (C) 상기 다이아몬드 박막을 플라즈마 처리하는 단계; 를 포함하고,
- [0036] 단계(C)에서,
- [0037] 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp³ 탄소상/sp² 탄소상의 신호감도비율(I_D/I_G intensity ratio)이 2보다 크다.
- [0039] 또한, 상기 (B)단계는
- [0040] (B-1) 상기 기판 표면에 양전하를 도입하는 단계, 및
- [0041] (B-2) 상기 기판 표면에 음전하를 도입하면서 다이아몬드 입자를 결합시켜 다이아몬드 박막을 형성하는 단계, 및
- [0042] (B-3) 화학기상증착을 통해 다이아몬드 입자에 전도성 불순물을 도핑하는 단계,
- [0043] 를 포함할 수 있다.

- [0044] 상기 (A)단계에서 복수의 나노 구조체를 포함하는 기판을 준비할 수 있다.
- [0045] 예컨대, 실리콘 웨이퍼 기판 위에 기판의 선택적 에칭을 통하여 원기둥 형상의 나노 구조체를 형성시킨다.
- [0046] 상기 기판 위에 복수의 나노 구조체를 포함하게 되면 나노 구조체가 없이 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자가 결합하는 경우보다 표면이 거칠지 않으면서 균일하고 얇게 결합한다. 즉, 상기 기판에 양전하 및 음전하가 도입되고 나노 구조체가 위치한 사이사이에 상기 붕소가 도핑된 나노 다이아몬드 입자가 코팅되는 것이다. 이러한 나노 구조체를 포함하지 않는 기판은 종래 다른 방법에 의해 전극을 형성하는 경우에는 바람직한 것으로 알려져 있었다.
- [0047] 하지만, 본 발명에 따른 다이아몬드 전극은 상기 나노 구조체를 포함하지 않게 되면 표면이 거칠어져 바람직하지 않고 본 발명에서 달성하려는 패수 처리의 효과를 충분히 달성하기 어려워 바람직하지 않다. 또한 이하와 같이 본 발명에 따른 정전하 자기조립법에 의해 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자를 코팅하기에는 나노 구조체를 기판 위에 포함하는 것이 그렇지 않은 경우에 비해 균일하고 얇은 전극 막을 형성할 수 있어 바람직하다.
- [0048] 상기 나노 구조체의 평균 직경은 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 50nm 내지 500 nm인 것이 바람직하다. 상기 나노 구조체의 평균 직경이 50 nm 미만인 경우에는 붕소가 코팅된 다이아몬드 입자를 단단하게 결합시키기 어려워 바람직하지 않으며, 상기 나노 구조체의 평균 직경이 500 nm를 초과하게 되면 그 크기가 너무 커서 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자가 나노 구조체 사이에 끼어들어 결합하는 것이 어렵게 되어 바람직하지 않다.
- [0049] 또한, 상기 나노 구조체의 형태는 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 도 2(A), 도 2(B) 및 도 2(C)에 도시된 바와 같이, 사각기둥, 원기둥, 나노선, 사각뿔, 나노선 및 원통형으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자를 보다 잘 코팅시킬 수 있어 바람직하다.
- [0050] 상기 복수의 나노 구조체를 포함하는 기판 위에 양전하와 음전하가 도입됨으로 인해 상기 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자의 코팅으로 인한 결합이 보다 우수하게 달성될 수 있다. 즉, 상기 양전하와 음전하를 기판 위에 도입하게 되면 이로 인해 양전하와 음전하 간의 인력이 발생하게 되고, 이러한 인력으로 인해 상기 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자가 보다 단단하게 결합으로 코팅될 수 있다. 본 발명에서는 상기 양전하와 음전하에 의한 인력을 이용하여 상기 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자를 코팅으로 결합시키는 과정을 정전하 자기조립법이라고 명명하였다. 이렇게 정전하 자기조립법에 의해 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자를 코팅시킨 다이아몬드 전극은 기존의 ultrasonication 법에 비해서 균일하고 얇게 전극의 막이 형성되기 때문에 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 따른 정전하 자기조립법에 의해 다이아몬드 입자를 결합시키기에는 나노 구조체를 기판 위에 형성하여 포함하는 것이 그렇지 않은 경우에 비해 균일하고 얇은 전극 막을 형성할 수 있어 바람직하다. 상기 기판 위에 복수의 나노 구조체를 포함하게 되면 나노 구조체가 없이 다이아몬드 입자가 결합하는 경우보다 표면이 거칠지 않으면서 균일하고 얇게 결합한다. 즉, 상기 복수의 나노 구조체 사이사이에 다이아몬드가 있어 상기 나노 구조체를 형성하는 것이 바람직하다.
- [0052] 한편, 상기 기판은 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 실리콘 웨이퍼(Si wafer), 스테인리스 스틸 및 티타늄 기판으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 (B-1)단계에서, 나노 구조체가 형성된 기판을 양전하를 띄는 PDDA(Poly Diallyl Ammonium Chloride, sigma-aldrich) 10부피%의 용액에 30분간 담궈 놓는다. 그 후 이를 용액에서 꺼낸 후 질소 가스를 이용하여 말려주어 대략 2 nm 두께의 PDDA 단층막을 기판의 표면에 생성시킨다.
- [0054] 여기서, 상기 양전하는 극성을 띄는 고분자로서 폴리(디-메틸디알릴암모늄클로라이드)(PDDA, poly(diallyl Dimethyl ammonium chloride)), 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS, poly(styrene 4-sulfonate)), 폴리(에틸렌이민)(PEI, poly(ethyleneimine)), 폴리 S-119(P-S-119), 폴리아닐린(PA, Polyaniline) 및 나피온(NAFION)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상으로부터 도입되어 보다 더 높은 인력으로 다이아몬드 입자를 단단한 결합력으로 코팅시킬 수 있어 바람직하다.
- [0055] 상기 (B-2)단계에서, PDDA 단층막이 코팅된 기판을 음전하를 띄는 PSS(Polystyrene sulfonate, sigma-aldrich)와 나노 다이아몬드(nano diamond, JinGangYuan New Material Development Co., LTD.)가 혼합된 용액에 24 시간 담궈 표면에 나노 다이아몬드가 균일하게 코팅된 다층막 구조를 형성한다.
- [0056] 여기서, 상기 음전하는 폴리(스티렌 설포네이트)(PSS, poly(styrene 4-sulfonate))로부터 도입되어 보다 더 높은 인력으로 다이아몬드 입자를 단단한 결합력으로 코팅시킬 수 있어 바람직하다.

- [0057] 상기 (B-3)단계에서, 화학기상증착으로서 HFCVD(Hot Filament Chemical Vapour Deposition)를 이용하여 붕소를 다이아몬드의 표면에 코팅시켜 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자를 성장시킨다.
- [0058] 여기서, 상기 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자의 크기는 1nm 내지 50 nm인 것이 바람직하다. 상기 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자의 크기가 1 nm 미만인 경우에는 그 크기가 너무 작아 충분한 폐수 처리 효과를 달성할 수 없어 바람직하지 않고, 상기 붕소가 도핑된 다이아몬드 입자의 크기가 50 nm를 초과하는 경우에는 그 크기가 너무 커서 상기 복수의 나노 구조체 사이사이에 결합하기 어려워 바람직하지 않다.
- [0059] 상기 붕소의 도핑은 붕소를 포함한 기체라면 특별한 제한없이 사용되며, B₂H₆, CH₄, H₂ gas mixture를 80 torr의 압력으로 6 시간동안 주입할 수 있다.
- [0060] 이렇게 화학기상증착하여 도핑하게 되면 상기 다이아몬드 입자를 증착핵으로 하여 붕소가 도핑되면서 성장하는 효과가 있어 바람직하다. 한편 이때의 유량은 50sccm 내지 200 sccm으로 흘려주는 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 (C)단계는 (B)단계 이후, 도 3 도시된 바와 같이, 후처리 공정으로 나노 결정 다이아몬드 전극을 고온 플라즈마 처리가 가능한 챔버에 넣고 고온 온도에서 RF 전원을 인가하여 H₂ 플라즈마를 이용하여 표면처리를 실시한다.
- [0062] 여기서, 도 4를 참조하면, H₂ 플라즈마 처리과정 중 sp² 탄소상과 sp³ 탄소상이 혼재해 있는 다이아몬드 전극 막 표면에서 플라즈마에 의하여 sp²의 식각 및 sp³로의 상변화가 일어나게 된다.
- [0063] 상세히, H₂ 플라즈마에 의하여 다이아몬드 전극 박막 표면의 sp²의 일부가 식각된다.
- [0064] 또한, H₂ 플라즈마에 의하여 다이아몬드 전극 박막 표면의 sp²의 일부가 sp³로 상변화된다.
- [0065] 상기 다이아몬드 박막은 0.01 μ m 내지 1 μ m 의 크기를 갖는 나노 결정으로 이루어진 탄소막 일 수 있다.
- [0066] 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 다이아몬드 전극은 플라즈마 처리 전의 다이아몬드 전극에 비해 다이아몬드 박막에서 sp² 탄소상의 함량비가 sp³ 탄소상의 함량비 보다 작을 수 있다.
- [0067] 한편, 상기 다이아몬드 박막에서 sp² 탄소상과 sp³ 탄소상의 함량비는 1 : 2 내지 1 : 20일 수 있다.
- [0068] 여기서, sp² 탄소상과 sp³ 탄소상의 함량비가 1 : 2 미만인 경우, sp³ 탄소상에 의한 전극의 전기화학적 특성을 향상시키는 효과를 기대하기 어려운 문제가 있을 수 있고, sp² 탄소상과 sp³ 탄소상의 함량비가 1 : 20 초과인 경우, 전기전도도가 급격히 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0070] 이때, 인가되는 RF 바이어스 전압은 200W 내지 1000 W일 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 플라즈마 반응 시 온도는 700℃ 내지 1300℃인 것이 바람직한데, 상기 온도가 700 ℃ 미만이면 충분한 반응이 수행될 수 없어 바람직하지 않고, 상기 반응 온도가 1,300℃를 초과하면 지나치게 높은 온도로 인해 탄소 층 및 기관의 물리적 또는 화학적 변화를 야기할 수 있으므로 바람직하지 않다. 특히, 본 발명에 사용되는 전극의 기관재료가 어떤 것인지에 따라 상기 온도에 차이가 있을 수 있다.
- [0072] 상기 플라즈마 처리 단계에서 가스를 주입하여 이루어지는 반응 시간은 5분 내지 90 분인 것이 바람직하다. 상기 반응시간이 5분 미만이면 반응시간이 충분히 주어지지 않으므로 바람직하지 않다. 또한, 상기 반응 시간이 90분을 초과하게 되면 다이아몬드 결정이 지나치게 식각되어 탄소막의 기본적인 물리적 화학적 성질에 변화를 줄 수 있음과 동시에 핀홀(pin-hole)이 형성되어 폐수처리 시 물과 닿아 활성화되는 영역이 감소되어 처리성능이 낮아지므로 바람직하지 않다.
- [0073] 또한, 지나치게 많은 시간 및 제조비용을 소비하는 것이 되어 비효율적이므로 바람직하지 않다.
- [0074] 상기 플라즈마는 0.1Torr 내지 100 Torr의 압력하에서 이루어질 수 있고, 수소 가스의 유량은 1sscm 내지 100 sscm일 수 있다.
- [0075] 상술한 플라즈마 처리 조건으로 제조된 나노 결정 다이아몬드 전극은 내부에 sp³ 상이 우세한(함량비가 높은) 탄소막이 생성되어 물의 전기분해에 의한 OH 라디칼의 형성이 용이해져 전기화학적 산화 특성이 향상된 폐수처

리용 나노 결정 다이아몬드 전극을 제조하게 된다.

- [0076] 한편, 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극과 후처리에서 플라즈마 처리를 하지 않은 비교예에 따른 다이아몬드 전극의 라만 라만분석결과(Raman spectra)를 측정하였다.
- [0077] 도 5를 참조하면, 1230 cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었으며 이는 나노 결정 다이아몬드와 관련된 피크를 나타낸다.
- [0078] 또한, 1332 cm^{-1} 피크는 탄소의 sp^3 결합에 의한 다이아몬드 결정 구조 피크를 나타낸다. 수소 플라즈마 후공정이 적용된 실시예의 다이아몬드 전극의 경우 비교예 시편과 비교하여 나노 결정 다이아몬드 및 sp^3 다이아몬드 탄소상이 우세한 것을 확인할 수 있다.
- [0079] 다이아몬드 구조를 포함한 sp^3 탄소결합과 관련된 피크들의 집합인 D 밴드와, sp^2 결합에 관련된 피크의 집합인 G 밴드는 각각 1332 cm^{-1} 영역대와 1590 cm^{-1} 영역대에서 나타났으며 이들의 피크 면적을 통하여 전체 다이아몬드 전극의 sp^3 결합정도와 sp^2 의 결합정도를 비교하여 계산할 수 있다.
- [0080] 도 6은 도 5의 Raman spectra 분석 결과의 D 밴드와 G 밴드를 적분한 신호감도비율을 나타내는 결과이다.
- [0081] 도 6을 참조하면, D 밴드의 적분 신호(I_d)는 D 피크의 면적을 적분한 결과이고, G 밴드 적분 신호(I_g)는 G 피크의 면적을 적분한 결과이다.
- [0082] 여기서, 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp^3 탄소상/ sp^2 탄소상의 신호감도비율(I_d/I_g intensity ratio)이 2보다 클 수 있다.
- [0083] 한편, 플라즈마 처리된 다이아몬드 박막은 라만 분석에 의한 sp^3 탄소상/ sp^2 탄소상의 신호감도비율의 이론적 상한치는 sp^2 가 전혀 없고 sp^3 만 있는 경우를 고려할 수 있으나, 엔트로피 관점에서 재료 내부에는 항상 defect가 존재하므로 현실적으로는 이러한 수치에 도달하는 것은 매우 어렵기 때문에 대략 1:1000일 수 있다.
- [0084] 다만, sp^3 탄소상의 증가는 역으로 전기전도도가 낮아지는 영향을 끼칠 수 있으므로, 상술한 상한치(1:1000)은 기계적 응용에서 가능하며, 전기화학적 산화처리 등에 적용되는 전극에서는 전기화학적 산화처리 등 전기전도도가 확보되어야 가능해야 하므로 라만 분석에 의한 sp^3 탄소상/ sp^2 탄소상의 신호감도비율의 상한치는 대략 1:20인 것이 바람직하다.
- [0086] 즉, sp^3 탄소상/ sp^2 탄소상의 신호감도비율(I_d/I_g)은 플라즈마 후처리 공정에 의해 크게 증가함을 확인할 수 있다. 이를 통해, 탄소상의 sp^3 결합 정도가 고온 수소 플라즈마 처리에 의하여 증가하여, 표면 개질이 발생하고, 이를 통하여 수소 플라즈마 처리에 의하여 나노 결정 다이아몬드에 잔존하는 sp^2 탄소상의 일부가 식각되며, sp^2 탄소상의 일부가 sp^3 탄소상으로의 변화됨을 확인할 수 있다.
- [0087] 한편, sp^2 탄소상과 sp^3 탄소상의 정확한 함량비의 분석은 매우 난해하고 복잡하나, Raman spectra 분석 결과인 신호감도비율(I_d/I_g)의 변화는 sp^2 탄소상과 sp^3 탄소상의 함량비에 비례하므로, 라만 분석 결과를 통해 sp^2 탄소상과 sp^3 탄소상의 함량 비율을 확인할 수 있다.
- [0088] 즉, 이를 통해 본 발명의 실시예에 따른 다이아몬드 전극은 플라즈마 처리 전의 다이아몬드 전극에 비해 다이아몬드 박막에서 sp^3 탄소상의 함량비가 sp^2 탄소상의 함량비 보다 커짐을 확인할 수 있다.
- [0089] 한편, 도 7을 참조하면, 상기 실시예에 따른 다이아몬드 전극을 이용하여 오염 물질을 제거하기 위해 전극을 장착한 흐름전해조가 구비되며, 상기 흐름전해조는 전극 부분과 폐수의 유량을 조절할 수 있는 마이크로 펌프, 순환 용액 저장조와 일정한 전류를 공급하는 전류 공급장치로 이루어질 수 있다.
- [0090] 이렇게 본 발명에 따른 다이아몬드 전극을 폐수에 이용하면 기존에 붕소가 도핑된 다이아몬드를 박막 형태로 부착시킨 전극 또는 ultrasonication 법으로 제조한 전극보다 향상된 효율로 폐수를 처리할 수 있게 되는 것은 물론이다.
- [0091] 또한, 후처리 공정으로 플라즈마로 전극의 표면을 처리해 전극 표면 상에 sp^3 탄소상의 함량비를 높임으로써, OH 라디칼의 전기화학적 형성을 증가시킬 수 있고 이로 인해 폐수 처리 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따른 다이아몬드 전극에 의한 오염 물질의 분해는 아래의 반응식에 의해 분해될 수 있다.

[0093] [반응식]



[0094] $\text{BDD}(\cdot\text{OH}) + \text{R} \longrightarrow \text{BDD} + m\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}.$

[0096] 이하에서는 도 8 및 도 9를 참조하여 본 발명에 따른 실시예와 비교예를 비교 설명한다.

[0098] **실시예**

[0099] 실리콘 웨이퍼 기판 위에 기판의 선택적 에칭을 통하여 원기둥 형상의 나노 구조체를 형성시켰다. 이렇게 나노 구조체가 형성된 기판을 양전하를 띄는 PDDA(Poly Diallyl Ammonium Chloride, sigma-aldrich) 10부피%의 용액에 30분간 담궈 놓는다. 그 후 이를 용액에서 꺼낸 후 질소 가스를 이용하여 말려주어 대략 2 nm 두께의 PDDA 단층막을 기판의 표면에 생성시켰다.

[0100] 이렇게 PDDA 단층막이 코팅된 기판을 음전하를 띄는 PSS(Polystyrene sulfonate, sigma-aldrich)와 나노 다이아몬드(nano diamond, JinGangYuan New Material Development Co., LTD.)가 혼합된 용액에 24 시간 담궈 표면에 나노 다이아몬드가 균일하게 코팅된 다층막 구조를 형성하였다.

[0101] 그 후 화학기상증착으로서 HFCVD(Hot Filament Chemical Vapour Deposition)를 이용하여 붕소를 다이아몬드의 표면에 코팅시켜 다이아몬드 입자를 성장시켰으며, B₂H₆, CH₄, H₂ gas mixture를 80 torr의 압력으로 6 시간동안 주입하여 수행하였다. 나노 결정 다이아몬드 막이 형성된 전극을 H₂ 플라즈마를 이용하여 유량 100 sccm, 온도 800℃에서 20분간 RF power 450W 조건에서 처리하여 전극을 최종 수득하였다.

[0102] 이렇게 제조된 다이아몬드 전극을 도 7에 도시된 폐수 처리 장치에 적용하였다.

[0104] **비교예**

[0105] 플라즈마 처리가 되지 않은 일반적인 다이아몬드 나노선 전극을 비교예로 하였다.

[0107] **실험예**

[0108] 실험예 1 : cyclic voltammetry 측정

[0109] 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극과 비교예에 따른 다이아몬드 전극의 cyclic voltammetry를 측정하였다(도 8). 용액 내 물질이 산화하면서 나타내는 산화 전류피크를 이용하여 peak current를 산출한 결과 실시예와 비교예로부터 제조된 나노 결정 다이아몬드 전극의 시편이 각각 3.1, 2.5 mA로 나타났으며 이를 통해 실시예에 따른 고온 수소 플라즈마 처리 공정에 의하여 유기물 산화가 더 활발히 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0111] 실험예 2 : 화학적 산소요구량(COD, chemical oxygen demand)의 측정

[0112] 실시예에 따라 제조된 다이아몬드 전극과 비교예에 따른 다이아몬드 전극을 이용하여 폐수를 처리한 후 화학적 산소요구량(COD, chemical oxygen demand)를 측정하는 실험을 진행하였다. 이의 결과는 하기 도 9에 나타내었다.

[0113] 상기 COD는 유기물 등의 오염물질을 산화제로 산화 분해시켜 정화하는데 소비되는 산소량을 ppm 등으로 나타낸 것으로서 COD가 클수록 물의 오염이 심하다.

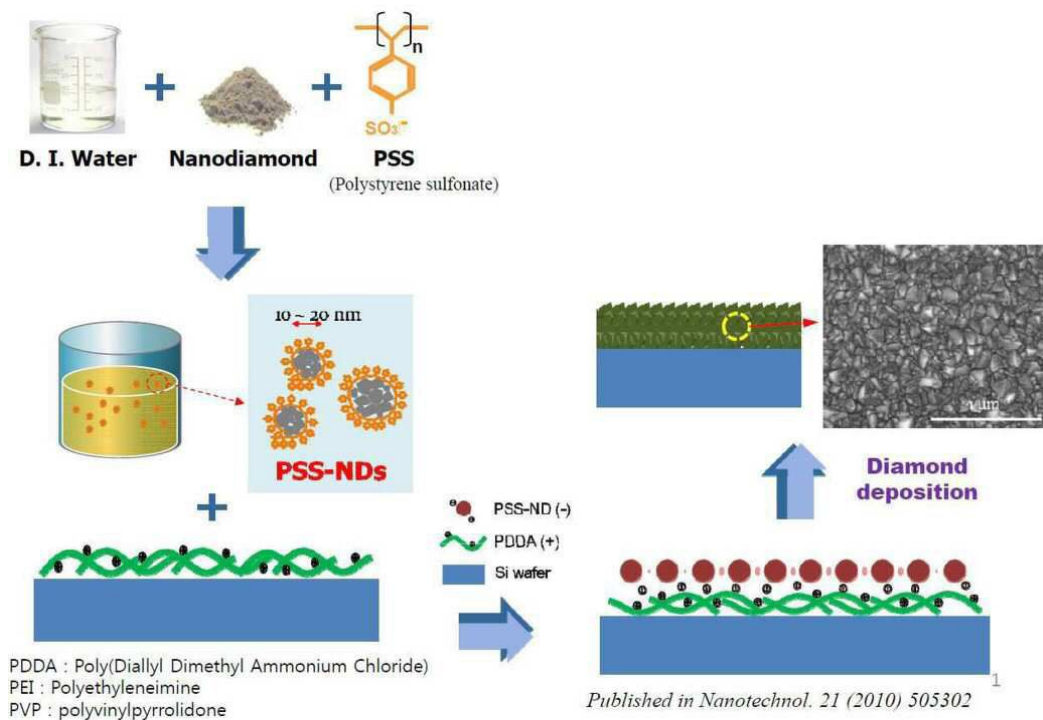
[0114] 도 9에서 확인할 수 있는 바와 같이 실시예의 경우가 비교예의 경우에 비하여 COD의 측정값이 크지 않고, 시간이 지날수록 그 격차도 보다 벌어짐을 확인할 수 있었다.

[0116] 이러한 상기 실험예 1 내지 실험예 2의 결과를 통하여 본 실시예에 따라 플라즈마가 처리공정을 적용된 나노 결정 다이아몬드 전극을 제조하여 폐수를 처리하는 경우에는 기존에 플라즈마가 미처리 된(비교예) 다이아몬드 전극보다 sp³ 탄소상의 증가로 인하여 전기화학적 폐수 처리의 효율이 향상됨을 확인할 수 있다.

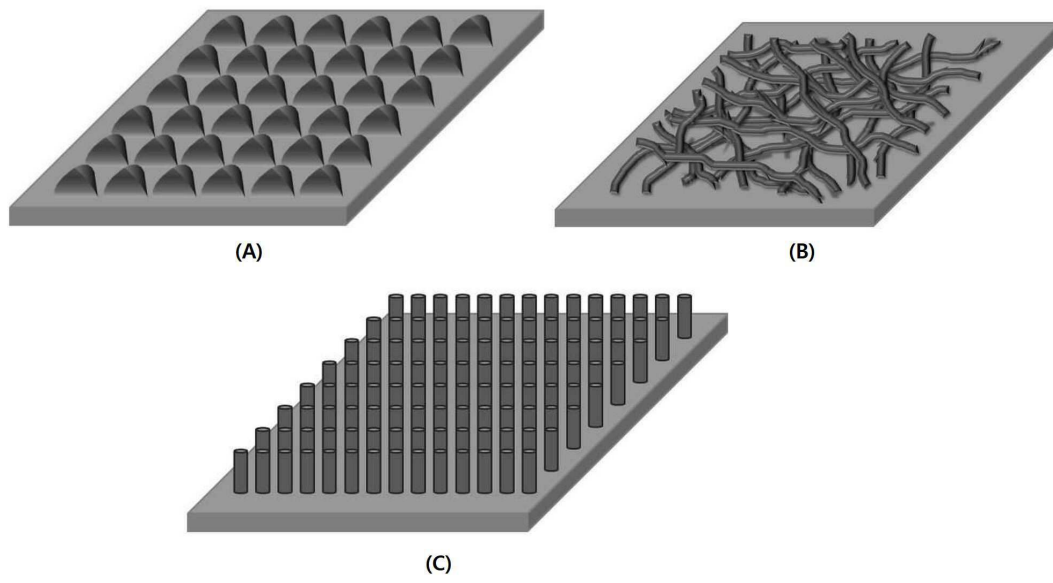
[0118] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

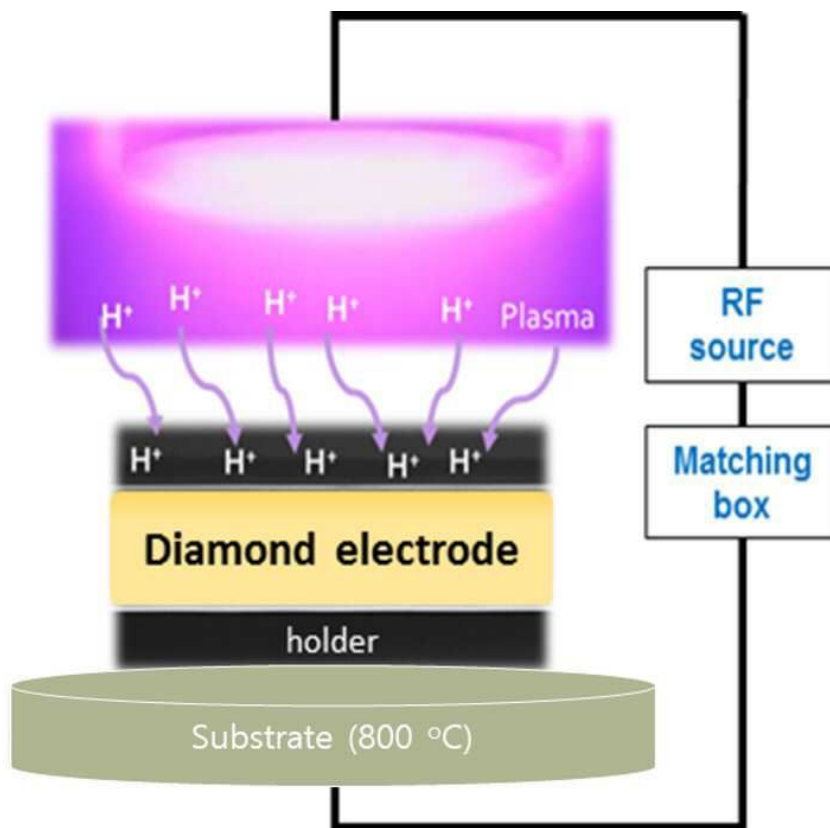
도면1



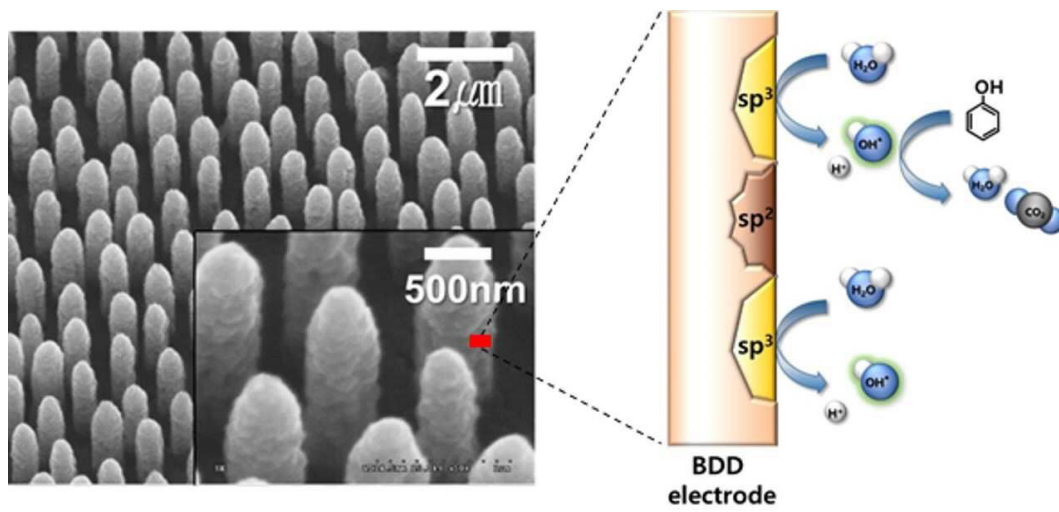
도면2



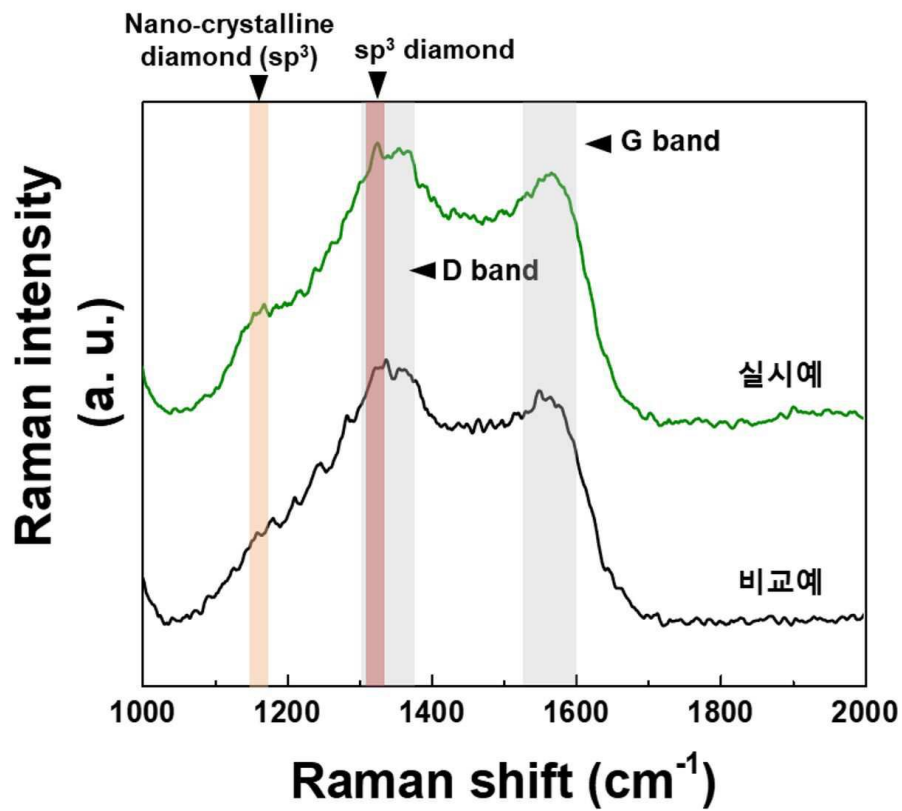
도면3



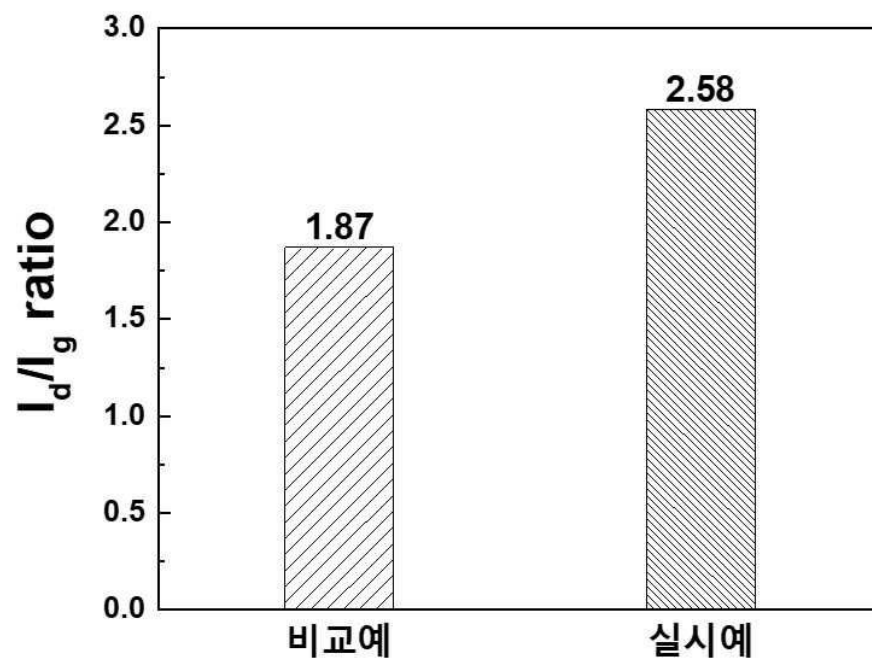
도면4



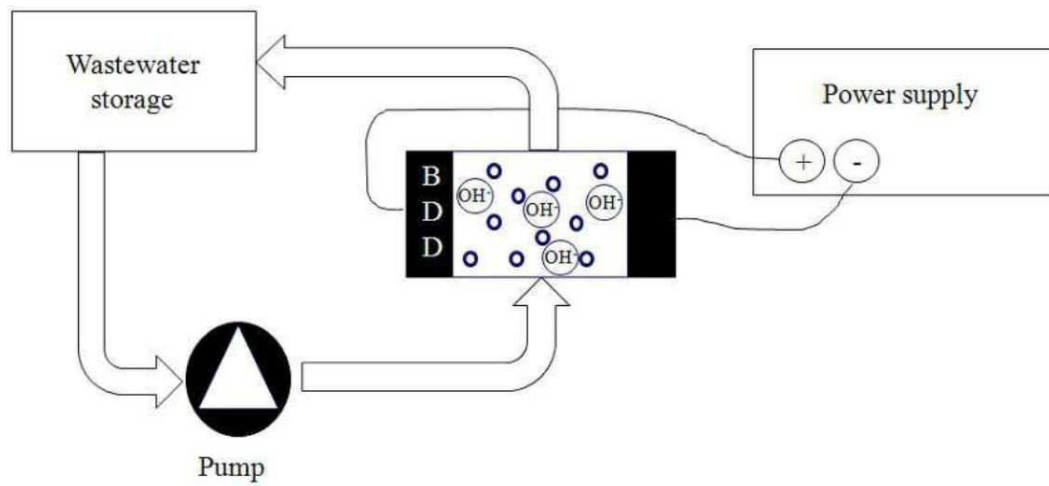
도면5



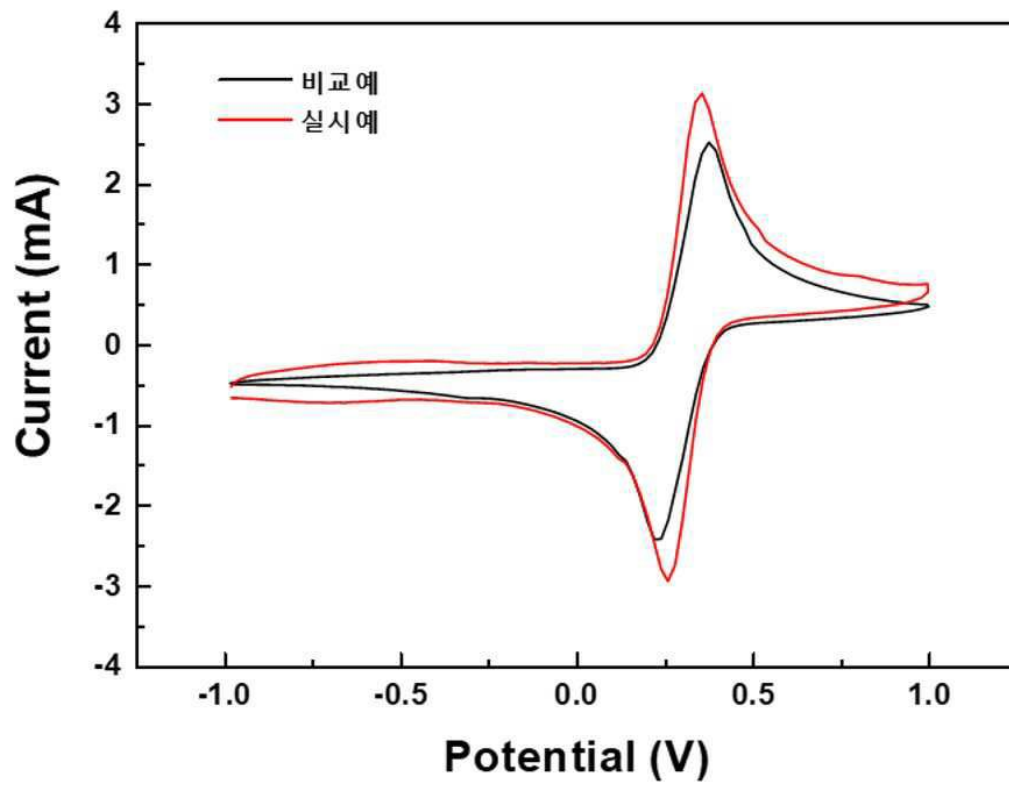
도면6



도면7



도면8



도면9

