비수용액 전해질에서 전기도금한 니켈-TiO₂ 복합 도금층의 표면 및 광분해 특성 연구

조일국, 지창욱, 최철영¹, 김영석¹, 김양도*

부산대학교 재료공학부

¹한국생산기술연구원 동남권기술지원본부 수송기계부품지원센터

Surface and Photolytic Characteristics of Ni-TiO₂ Composite Layer Electro-Plated from Non-Aqueous Electrolyte

Il guk Jo, Chang wook Ji, Chul young Choi¹, Young seok Kim¹, Yang do Kim*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

¹Division for Dongnam Area Technology Service, Korea Institute of Industrial Technology,
Pusan 618-230, Korea

(Received October 6, 2008 ; revised October 26, 2008 ; accepted October 30, 2008)

Abstract

Composite plating is a method of co-deposition of plating layer with metallic and/or non-metallic particles to improve the plating layer properties such as high corrosion resistance and photolysis of organic compounds. The properties of nickel-ceramic composite plating are significantly depend on the surface characteristics of co-deposited particles as well as the quantity in electrolyte. In this study, Ni-TiO₂ composite coating layer was produced by electrodeposition technique from non-aqueous electrolyte and its surface characteristics as well as photolytic properties were investigated. The amounts of immobilized TiO₂ particles increased with increasing the initial TiO₂ particles contents in the bath. Samples electroplated with the current density of 0.5 A/dm² showed the significantly improved homogeneous TiO₂ particles distribution. The corrosion resistance of Ni-TiO₂ composite coating layer also improved with increasing the amounts of TiO₂ particles. Etched sample showed about 10% increased photolytic rate of organic matter compare to that of the non-etched.

Keywords: TiO₂, Non-aqueous plating, Photolysis, Ethanol

1. 서 론

최근 빛에너지를 이용한 청정·대체 에너지의 제조와 환경유해 물질의 제거를 위한 광촉매 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히, TiO₂는 우수한 광화학적 안정성, 효과적인 전하분리, 높은 산화·환원력 및 상업적 적용성을 갖기 때문에 가장 유망한 광촉매 소재로 알려지고 있다. 광촉매산화 기술은 이산화티타늄(TiO₂)과 같은 반도체에 Band gap 이상의 에너지를 갖는 파장의 UV를 조사할 경우, 전자 전이로 인하여 TiO₂ 표면에서 생성되는 OH 라

디칼을 이용하여 유기물질을 분해하는 기술로 위생성을 가진 반응부산물의 생성이 알려져 있지 않기 때문에 폐수처리 공정에 대한 적용 가능성이 매우 크다¹⁻³). TiO₂/UV를 이용한 오염물질의 분해(무해/무기화)는 고도산화처리법(advanced oxidation process; AOPs)의 일종으로, 강력한 산화제인 hydroxyl radical (·OH)을 생성하여 오염물질을 액상이나 기상상태에서 무기화(mineralization)시킬 수 있으며, 운전조건의 용이성 그리고 2차 처리가 필요 없는 장점이 있다. 또한 반응속도의 차이는 있지만 액상/기상 모두에 적용할 수 있다는 장점이 있어 탈취, 휘발성 유기화합물(VOCs)처리 등에 적용되고 있다. VOCs는 대기중 광화학 반응에 관여하여 오존 등 광산화물

*Corresponding author. E-mail : yangdo@pusan.ac.kr

을 생성하여 호흡기질환등을 유발시키고, VOCs 자체만으로도 독성이 커서 암을 유발시키는 등 인체에 대한 유해성으로 인하여 독성대기오염물질이나, 잔류성 오염 물질로 분류되어 규제되고 있다⁴⁻⁵⁾.

이러한 광촉매는 분말형태와 지지체에 고정화하여 사용하는 두 가지 방법이 있으며, 효율에 있어서는 광반응면적이 큰 분말을 그대로 사용하는 방법이 높은 결과를 보이고는 있으나, 처리 후 광촉매를 다시 회수해야 하고 2차 오염을 유발시키는 문제점을 가지고 있기 때문에 TiO_2 광촉매의 고정화는 필수적이다¹⁾. 가시광선이나 자외선 영역의 빛에 활성화되는 광촉매 물질에는 TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , CDS , SrTiO_3 등이 있으나, 광화학적으로 안정하고 효율도 비교적 높은 TiO_2 반도체 물질이 많이 쓰이고 있다. 반도체 촉매는 분산된 콜로이드 형태나 고정화된 필름 형태로 사용될 수 있는데, 수용액 상에 분산시키는 슬러리 반응 시스템은 광활성이 높고, 광촉매를 담체에 고정화시키게 되면 분산된 촉매의 회수(혹은 제거)에 따른 여과 공정을 생략할 수 있다⁶⁾. 일반적으로 광촉매 반응은 화학반응에 비하여 반응속도가 느리며 UV가 조사되는 한정된 표면에서만 반응이 일어나므로, 효율적인 광촉매 시스템을 설계하기 위해서 촉매 표면으로 조사되는 UV 광원의 효율적 배치 및 코팅된 반응기의 표면적을 극대화하는 것이 중요하다. 광촉매 작용을 하는 물질에는 대표적으로 TiO_2 , CdS , ZnO 등이 알려져 있지만, ZnO 나 CdS 등은 촉매작용과 함께 자신이 산화되는 불안정한 점이 있기 때문에 내구력이 강하고 광에 매우 안정한 TiO_2 가 주요 연구대상이 되고 있다. TiO_2 는 결정구조에 따라 anatase, rutile 및 brookite가 있는데, 광촉매 반응에서 가장 활성이 좋은 것은 anatase 구조이다.

본 연구에서는 광촉매(TiO_2)를 비수용액 전기화학법을 이용하여 복합도금층에 고정화시키는 최적 실험 조건을 도출하였으며, 도금 공정 변수 변화에 따른 복합도금층의 특성 변화를 조사하였고, 그리고 고정화된 도금층의 특성 평가 및 광 분해능에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 Ni- TiO_2 복합도금

광촉매 분말은 촉매에 의한 효과를 극대화시키기 위하여 입자크기가 $3.3 \mu\text{m}$ 이고 표면적이 $47 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 분말형태의 $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ 를 사용하였다. 이는 75%의 anatase와 25%의 rutile이 혼합되어 있어, 밴드갭(band gap)에너지가 2.93 eV로 3.2 eV인 anatase 보다도 상

대적으로 작아 흡광용량(light-absorption capacity)이 큰 장점을 가지고 있다.

니켈 도금용액은 니켈의 염화물 용액, 황산염 용액, 설퍼메이트(sulfamate)용액을 이용하여 금속 이온을 제공하고 여기에 도금 목적에 따라 완충제, 광택제 및 계면활성제와 같은 여러 가지 첨가물이 들어가게 된다. 일반적으로 니켈도금은 수용액에서 실시하나, 수용액 bath에 비해 에탄올 bath에서 염의 해리가 잘 안되어 전극전위 값이 negative쪽으로 변해 정전기적으로 음극이 입자들을 더 잘 끌어들이게 된다. 그리고 비수용매에서 도금된 니켈 결정립이 더 미세하여 화학적, 기계적 특성이 좋아지게 된다. 따라서 본 연구에서는 99.9% 이상의 에탄올을 기본 용매로 사용하였으며, 니켈염화물을 금속이온 Source로 사용하였고 그 외 전도도 향상을 위해 염산 및 첨가제를 사용하였다. 모든 실험은 글러브박스 안에서 실시하였고 조성과 실험 조건을 표 1에 나타내었다⁷⁻¹⁰⁾. 양극은 니켈을 음극은 구리를 사용하였으며, 마스크테이프를 사용하여 도금 면적($65 \times 35 \text{ mm}$)을 일정하게 유지하였다. 복합 도금의 효율 향상을 위해 전극을 상하로 배치하는 방식을 선택하였으며 전극의 간극은 1 cm로 일정하게 유지하였다.

도금층에 미치는 TiO_2 분말의 농도와 전류밀도의 영향을 알아보기 위해서 TiO_2 분말의 농도를 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L로, 전류밀도는 0.25 A/dm^2 , 0.5 A/dm^2 , 1 A/dm^2 로 변화시켜 30분 동안 도금하였으며, TiO_2 입자가 분산 상태를 유지하도록 교반시켜 주었다. TiO_2 복합도금층의 특성을 평가하기 위해 Scratch Test, EDS(EMAX, 6074H)분석을 하였고, 전기화학적 방법(Potentiodynamic Mehtod)을 이용하여 도금층의 내부식성을 측정하였다. TiO_2 입자의 분산도 및 크기분포를 조사하기 위해 SEM(Hitachi, S-4300)을 사용하였다.

또한 비표면적을 증가시키기 위해 10% 염산 용액에 침지시켜 TiO_2 를 제외한 니켈을 에칭(etching)시킨 후 SEM이미지로 분석하여 입자의 분산도와 크기분포를 비교하였다.

2.2 광분해능 분석

TiO_2 복합도금층의 광분해능을 측정하기 위해 유기물로서 20 ppm의 메틸오렌지 용액을 사용하였다. TiO_2 를 광여기 시키기에 충분한 근자외선영역의 파장이 나오도록 1 kW의 고압 수은 UV램프를 사용하였고, 광원의 효율을 높이기 위해서 적당한 크기의 조사장치를 제작하여 알루미늄 호일로 내부를 싸서 외부 빛을 차단하였다. 또한 UV광원이 촉매

표면에 최대한 접촉할 수 있도록 장치하였으며, 시료의 온도를 30°C로 유지하여 상온과 같은 조건에서 실험하였다. 시간에 따른 메틸오렌지의 농도 변화를 알아보기 위해 UV-Visible Spectrophotometer (MECASYS, Optizen 1412V)를 사용하여 5분 간격으로 1시간 동안 측정하였다.

복합도금 촉매전극에 의한 광분해 효과를 보기 위해서 시료에 UV램프만을 조사한 경우와 촉매전극을 넣은 상태에서 UV램프를 조사한 경우를 서로 비교하였다. 또한 10% 염산 용액으로 에칭한 복합도금 촉매전극을 사용하여 에칭하지 않은 복합도금 촉매전극과의 광분해 효과도 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면특성

TiO₂ 복합도금층을 얻기 위한 최적 실험 조건을 구하기 위하여 전류밀도를 각각 0.25 A/dm², 0.5 A/dm², 1 A/dm²로 일정하게 유지하고, TiO₂ 분말의 양을 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L로 변화시켜가면서 표 1의 용액에서 니켈도금을 실시하였다. 도금 속도는 8 µm/hr이었으며 소지금속 위에 치밀하게 도금 되어있었고, TiO₂ 분말은 도금된 니켈 층 속에 분산 고정화된 것을 관찰할 수 있었다(그림 1). 전류밀도가

Table 1. Composition of the bath and operating conditions for TiO₂ composite electroplating

Solvent	Ethanol (99.9+ vol.%)
NiCl ₂ · 6H ₂ O	200 g/dm ³
Aqueous HCl	0.1 mol/dm ³
Particle	Degussa TiO ₂ (P-25)
Temperature	40°C
Plating time	30 minutes
Bath agitation	Approximately 200 rev./min

Fig. 1. Cross section SEM image of the Ni-TiO₂ composite plating layer.

0.5 A/dm², 첨가된 TiO₂ 분말의 양은 40 g/L일 때 도금피막에 고정화된 TiO₂ 분말의 양이 가장 많고 비교적 균일하게 분포하는 것을 확인하였다. 또한 각 시편에 대해 10% 염산에서 에칭을 한 경우 TiO₂ 입자가 표면에 더 잘 드러났다(그림 2). 그리고 EDS 분석을 실시하여 복합도금 되어진 것이 TiO₂임을 확인하였다(그림 3).

Scratch tester를 사용하여 10 mm 길이에 대해 0~15[N]의 힘, 0.1 mm/s 속도로 하여 Ni-TiO₂ 복합도금 시편의 접착력을 알아보았다. 14[N] 정도에서 모재가 서서히 나타났으며, 잔류 크랙을 제외한 크랙이 발생하지 않고 모재가 나타나므로 TiO₂의 고

Fig. 2. SEM images of the surface of non-etched and etched Ni-TiO₂ composite plating layer.

Fig. 3. EDS spectrum of Ni-TiO₂ composite plating layer.

Fig. 4 Friction scratch test of Ni-TiO₂ composite plating layer. Fig. 5. Polarization curves for the measurements of corrosion potential of Ni-TiO₂ composite plating layer.

정화 강도가 있음을 확인하였다(그림 4).

TiO₂ 분말의 양에 따른 도금층의 내 부식성을 측정하기 위해 첨가된 TiO₂ 분말의 양이 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L인 시편에 대해 동전위 분극시험(PARSTAT 2273)을 실시하였고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. TiO₂ 첨가량이 각각 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L로 증가할수록 부식전위가 높아지는 경향이 있으며, 이는 내부식성이 증가하는 것으로 판단될 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 고정화 방법은 부수적인 효과로 기존의 TiO₂ 고정화 방법의 문제점인 낮은 내부식성을 극복할 수 있고, 또한 소재 자체의 내 부식성을 증가시킬 수 있는 방법 중의 하나로 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 광 분해 특성

TiO₂ 복합도금층의 광 분해능을 알아보기 위해서 20 ppm의 메틸오렌지 용액을 유기물로 사용하여 UV 램프 조사 실험을 하였다. UV 단독에 의한 조사 실험의 경우와 전류밀도 0.5 A/dm², TiO₂ 첨가량 각 10 g/L, 20 g/L, 40 g/L인 시편을 이용한 UV 램프를 조사 실험의 경우를, 시간에 따른 메틸오렌지

Fig. 6. Effect of TiO₂ concentration on decomposition of methyl orange (current density : 0.5 A/dm², non-etched plate). Fig. 7. Effect of TiO₂ concentration on decomposition of methyl orange (current density : 0.5 A/dm², etched plate).

용액의 농도변화를 5분 간격으로 1시간 동안 측정하여 그림 6에 나타내었다. UV 램프만 단독으로 조사한 경우보다 TiO₂를 복합 도금한 시편을 사용한 경우의 광 분해능이 훨씬 우수하게 나타났으며, 복합도금 층의 TiO₂의 양이 증가할수록 광분해능이 높게 나왔다. 따라서 표면에 고정되는 TiO₂의 양이 직접적으로 광 분해능에 영향을 미친다고 판단할 수 있다.

복합 도금층의 TiO_2 의 효과를 극대화 시킬 수 있는 방법으로 기지 금속을 에칭시켜 TiO_2 비표면적을 증가시키는 방법이 있다. 다음으로 전류밀도 0.5 A/dm^2 , TiO_2 첨가량 각 10 g/L , 20 g/L , 40 g/L 인 시편을 10% 염산에서 에칭한 후 시간에 따른 메틸오렌지 용액의 농도변화를 5분 간격으로 1시간동안 측정된 결과를 그림 7에 나타내었다. 에칭을 한 복합도금 시편을 사용하여 광 분해능을 측정해본 결과, 에칭 전의 시편보다 광 분해능이 10% 정도 더 높은 것을 관찰하였다. 따라서 표면의 TiO_2 고정 특성을 저하시키지 않는 한도 내에서, 최대한의 에칭을 통해 드러나는 TiO_2 의 비표면적을 극대화시킴에 따라 광분해 특성을 더욱더 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 광촉매(TiO_2)를 비수용액 전기화학법을 이용하여 복합도금 하였으며 공정변수에 따른 복합도금층의 특성변화와 광분해 특성을 연구하였다.

1) 전류밀도가 0.5 A/dm^2 , 첨가된 TiO_2 분말의 양은 40 g/L 일 때 도금피막에 고정화된 TiO_2 분말의 양이 가장 많고 비교적 균일하게 분포하는 것을 확인하였고, EDS 분석을 실시하여 복합도금 되어진 것이 TiO_2 임을 확인하였다.

2) Scratch tester를 사용하여 조건을 0~15[N]까지 10 mm 길이, 0.1 mm/s 속도로 하여 접착력을 알아보았다. 14[N] 정도에서 모재가 서서히 나타났으며 잔류 크랙을 제외한 크랙이 발생하지 않고 모재가 나타나므로 TiO_2 의 고정화 강도가 있음을 확인하였다.

3) 첨가된 TiO_2 분말의 양의 변화에 따른 동전위 분극시험(PARSTAT 2273)을 실시하였고, TiO_2 첨가량이 증가할수록 부식전위가 높아져 내부식성이 증가하는 것을 알 수 있으며, 기존의 TiO_2 고정화 방법의 문제점인 낮은 내부식성을 극복할 수 있고, 또

한 소재 자체의 내부식성을 증가시킬 수 있는 방법 중의 하나임을 알 수 있었다.

4) TiO_2 복합도금층의 광 분해능을 알아보기 위해서 20 ppm의 메틸오렌지 용액을 유기물로 사용하여 UV 램프 조사 실험을 하였고, UV 램프만 단독으로 조사한 경우보다 TiO_2 를 복합 도금한 시편을 사용한 경우의 광 분해능이 훨씬 우수하게 나타났다. 복합도금 층의 TiO_2 의 양이 증가할수록 광 분해능이 높게 나왔다.

5) 복합 도금층의 TiO_2 의 효과를 극대화시키기 위해 에칭한 복합도금 시편을 사용하여 광 분해능을 측정해 본 결과, 에칭 전의 시편보다 광 분해능이 10% 정도 더 높은 것을 관찰하였다. 따라서 표면의 TiO_2 고정 특성을 저하시키지 않는 한도 내에서 최대한의 에칭을 통해 드러나는 TiO_2 의 비표면적을 극대화시킴에 따라, 광분해 특성을 더욱더 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. Chun, H. D., J. KSEE, 16(7) (1994) 809-818.
2. J. J. Shah, H. B. Singh, Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 1381.
3. 안복엽, 석상일, 서태수, 이동석, 김종부, 대한환경 공학회지, 23(7) (2001) 1205-1210.
4. A. Roberto, C. Vincenzo, I. Amedeo, and M. Raffaele, Catal. Lett., 53 (1999) 51.
5. A. L. Teel, C. R. Warberg, D. A. Atkinson, and R. J. Watts, Water Res., 35, (2001) 977.
6. Lee, S. W. and Lee, K. S., J. Ind. Eng. Chem., 10(3) (2004) 492-498.
7. G. Szekely, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 318.
8. D. E. Couch, A. Brenners, J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 234.
9. R. S. Sarabi, V. B. Singh, Met, Finish. 96 (1998) 26.
10. L. Legrand, M. Heintz, A. Trachant, R. Messina, Electrochem. Acta 40 (1995) 1711.