



유기물 광분해용 니켈-TiO₂ 복합도금 전극 특성에 관한 연구

최철영^{a*}, 조승찬^a, 류영복^b, 김영석^b, 김형찬^b, 김양도^a

부산대학교 재료공학부, ^a한국생산기술연구원 부산연구센터

Characterization of Nickel Composite Plating with TiO₂ Particles for Photolysis of Organic Compound

Chul Young Choi^{a*}, Seung Chan Cho^a, Young Bok Ryu^b, Young Seok Kim^b,
 Hyoung Chan Kim^b, Yang Do Kim^a

^aPusan National University, School of Materials Science and Engineering, Pusan 609-735, Korea

^bPusan R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, Pusan 609-735, Korea

(Received April 16, 2007 ; accepted June 28, 2007)

Abstract

Many fundamental studies have been carried out regarding waste water and hazardous gas treatment technology using the photolysis effect of TiO₂. However, photolysis of both organic and organic-inorganic binders immobilizing TiO₂ makes permanent use impossible. In this study we manufactured a catalytic electrode by nickel-TiO₂ composite plating in order to immobilize TiO₂. The surface properties according to the current density changes of cathode and concentration changes of TiO₂ powder in nickel plating bath has been analysed with EDX, XRF, SEM, Raman spectrometer etc. The characterization of the catalytic electrode in decomposition of organic compound has been obtained by using UV-Visible spectrophotometer through analysing concentration changes of methyl orange solution containing the catalytic electrode vs. time with projecting UV-light in the solution. The study shows that a catalytic electrode of nickel-TiO₂ composite plating with high-efficiency in decomposition of organic compound has been formed under high concentration of TiO₂ powder and low current density of cathode.

Keywords : TiO₂, Nickel plating, Composite plating

1. 서 론

세계적으로 산업 구조가 고도화됨에 따라 환경오염 문제는 날로 심각해져 가고 있다. 다양한 오염원과 계속적인 새로운 오염물질의 생성으로 인해 기존의 폐수처리 방법만으로는 한계에 도달하고 있다¹⁾.

기존의 처리법으로는 화학적생물학적 처리, 오존산화법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 방법 등이 있다. 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위하여 폐수에 다른 물질을 첨가해야 하는 첨가공정이라는 본질적인 약점으로 인해 폐수 중의 용존 성분이나 슬러지의 양이 증가한다. 따라서 2차

처리가 필수적이고, 또한 난분해성 유기물의 소각시 고열제 증후군과 같은 심각한 유전병을 유발시키는 다이옥신(dioxins) 등의 2차 오염물질을 생성하기도 한다²⁾. 이외에도 고가의 처리비용이 든다는 약점이 있다. 한편 대부분의 폐수처리로 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 폐놀과 같은 내성유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응속도가 온도에 민감하므로 처리조건이 까다롭고 처리가 완결될 때까지 많은 시간이 걸린다는 단점이 있다. 이외에도 기존의 폐수처리 기술들은 2차 오염물질의 생성이라는 공통적인 문제점을 안고 있다. 이런 문제점들로 인해 기존의 폐수처리 방법을 대체할 수 있는 새로운 폐수처리 기술이 필요하다³⁾.

그래서 최근에는 수질과 대기 양쪽 모두에 사용

*Corresponding author. E-mail : bassxx@hanmail.net

할 수 있는 방법으로 반도체에 적당한 빛을 조사하여 광여기(excitation)시켜 VOC(Volatile Organic Compounds) 물질을 제거하는 광촉매 방법이 관심을 끌고 있다. 이와 같은 광촉매 반응에서 광촉매로 주로 사용되고 있는 이산화티탄(TiO_2)은 상온, 대기 중에서 강한 산화력을 갖고 있으며 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라 가격 면에서도 비교적 저렴하므로 현재까지 많은 기초연구가 진행되어 왔고 실용화를 위한 연구도 많은 진전을 가져왔다⁴⁾. 실제 광촉매 물질이 갖추어야 될 조건으로는 첫째, 빛에 쉽게 활성화되고 화학적으로도 안정화되어 한다. 즉 광촉매용 반도체 물질의 입자가 매우 미세해야 하며 반응하지 말아야 한다. 둘째, 가시광선이나 자외선이나 자외선 영역의 빛을 이용하기 위해서 충분히 낮은 band gap energy를 갖고 있어야 한다. 셋째, electron-hole pair recombination 속도가 충분히 느려야 한다⁵⁾. 광촉매를 이용한 폐수처리와 유해가스의 처리기술은 빛이 잘 닿는 유리 등에 이산화티탄(TiO_2) 분말을 바로 넣거나 코팅시켜 유기물질을 분해시키는 방법으로서 상온, 상압 하에서 조작할 수 있고, 공기를 산화제로 사용할 수 있으며 또한 최종 생성물이 무해한 물질로 분해되므로 2차 오염의 우려도 없다는 장점이 있다. 그리고 광촉매를 사용할 경우 수명이 반영구적이고 유지관리가 거의 필요하지 않기 때문에 경제적이다⁶⁾. 또한 조성과 농도에 따라 도금된 금속의 물리적 변화를 조절할 수 있기 때문이다⁷⁻⁹⁾.

그러나 광촉매 분말을 그대로 사용하는 경우 광촉매 분말을 다시 회수해야 하는 문제점을 가지고 있고, 광촉매 고정화를 위해 사용하는 유기바인더 또는 유기-무기 하이브리드 바인더는 광촉매가 빛에 의해 유기물을 분해할 때 바인더로 사용하는 유기물도 점차 분해시켜 바인더로서 영구적 사용이 불가능하다. 실제로 첨가물이 고정화된 광촉매(TiO_2)들이 고정화되지 않은 것들보다 장파장의 빛에너지를 사용할 수 있고, 비교적 높은 광촉매 효율을 나타낸다고 보고되고 있다¹⁰⁻¹³⁾.

이에 본 연구에서는 광촉매(TiO_2)를 전기화학법보다 세부적으로는 복합도금법을 이용하여 영구적 사용이 가능하도록 고정화 기술을 개발하고 새로운 유기물 분해를 위한 광분해법에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 광촉매(TiO_2)의 고정화

광촉매 작용을 하는 물질에는 대표적으로 CdS, ZnO, TiO_2 등이 알려져 있지만 ZnO나 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 구조인 것으로 알려져 있다. 이는 anatase 구조가 광여기 반응에 의해 발생한 전자와 정공의 life time이 길기 때문에 전자와 정공의 재결합이 적게 일어난다고 보고되고 있고 입자 크기가 작아 광촉매 반응의 활성이 좋다고 알려져 있다.

이에 본 연구에서는 촉매에 의한 효과를 극대화시키기 위하여 입자크기가 25 nm~30 nm이고 표면적이 $47 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 분말형태의 TiO_2 (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 상대적으로 작아 흡광용량(light-absorption capacity)이 큰 장점을 가지고 있다.

광촉매를 이용하여 유기물을 분해하거나 금속을 회수하는 방법은 반응형태에 따라 균일 반응 및 비균일 반응으로 나뉘는데 균일 반응은 작은 광촉매 입자들을 용액 내에 분산시켜 반응하는 것으로 촉매의 유효면적이 넓어 반응 효율이 좋은 반면 촉매의 회수가 큰 문제로 남는다. 비균일 반응은 광촉매를 고정층에 부착시켜 반응하는 것으로 촉매의 효율은 떨어진다는 단점이 있다⁵⁾.

이에 본 실험에서는 TiO_2 광촉매의 고착을 위하여 전기화학법 보다 세부적으로는 니켈- TiO_2 복합도금을 하였다. 양극에는 니켈을 음극에는 구리판을 사용하였으며 도금 면적을 일정하게 유지하기 위해서 반대 면은 테이프를 마스킹을 하였다. 니켈도금액의 기본조성은 Watts 니켈조성을 사용하였으며 pH 조절을 위해서 25% 암모니아수를 사용하였다. TiO_2 분말의 농도와 음극전류밀도의 관계를 알아보기 위해서 TiO_2 분말의 양은 5 g/l, 10 g/l, 20 g/l로, 음극전류밀도는 $1 \text{ A}/\text{dm}^2$, $2 \text{ A}/\text{dm}^2$, $3 \text{ A}/\text{dm}^2$ 로 변화시켜 30분 동안 도금하였으며 TiO_2 입자가 완전 분산 상태를 유지하도록 자석 교반기(Magnetic Stirrer)로 계속 교반시켜 주었다. 도금피막 형성시 TiO_2 가 고정화 되었는지 확인하기 위해서 Raman spectrometer(RENISHAW, inVia H38942) 및 EDX(EMAX, 6074H) 분석을 하였으며 TiO_2 입자의 분산도 및 크기분포가 균일한지를 확인하기 위해서 SEM(주사전자현미경, Hitachi, S-4300)으로 분석하였다.

또한 위와 동일한 방법으로 도금하여 10% 염산 용액에 침지시켜 TiO_2 를 제외한 금속을 에칭(etching)하여 표면에 TiO_2 입자가 표면에 잘 드러날 수 있도록 하였다. 이것을 SEM 이미지로 분석하여 입자

의 분산도와 크기분포를 비교하였다.

2.2 광분해 장치와 분석방법

TiO₂를 고정한 도금 피막의 광분해능(Photocatalytic activity)을 분석하기 위해서 20 ppm의 메틸오렌지(Methyl Orange) 용액을 시료로 사용하였다.

UV 램프는 1 kW의 수은램프 이용해서 TiO₂를 광여기 시키기에 충분한 근자외선영역의 파장이 나오도록 광원의 효율을 높이기 위해서 적당한 크기의 조사장치를 제작하여 알루미늄 호일로 싸서 외부 빛을 차단하였다. 또한 UV 광원이 촉매표면에 최대한 접촉할 수 있도록 장치하였으며 시료의 온도는 30°C를 유지하여 상온과 같은 조건에서 실험하였다. 또한 광분해 효과를 좋게 하기 위해서 5l 비어커에 500 ml 메틸오렌지(Methyl Orange) 용액을 넣고 촉매전극(25 cm×8 cm×2 EA)을 비이커 밑면에 장치하여 실험을 실시하였다. 반응시간에 따른 시료의 농도 변화를 알아보기 위해서 UV-Visible Spectrophotometer(MECASYS, Optizen 1412V)를 사용하여 5분 간격으로 1시간 동안 측정하였다.

복합도금 촉매전극에 의한 광분해 효과를 보기 위해서 시료에 UV 램프만을 조사한 경우와 복합도금 촉매전극을 넣은 상태에서 UV 램프를 조사한

경우를 서로 비교하였다. 또한 10% 염산 용액으로 에칭(etching)한 복합도금 촉매전극을 사용하여 에칭(etching)하지 않은 복합도금 촉매전극과의 광분해 효과도 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Raman 및 EDX 스펙트럼 분석

TiO₂ 분말 20 g/l, 전류밀도 1 A/dm²의 조건에서 도금한 복합도금 시편을 Raman spectrometer 및 EDX로 분석하였다. Raman 스펙트럼의 경우 사진의 십자모양 중앙 부분이 밝은 곳을 가리키고 있을 때의 Wavenumber 강도는 서로 비슷하여 그 부분이 니켈(Ni)표면임을 알 수 있었으며, 어두운 곳을 가리키고 있을 때의 Wavenumber 강도는 특정부분에서 피크(peak)를 이루고 있었다. 이 특정부분의 Wavenumber는 144, 197, 399, 519, 639 (cm⁻¹)로서 TiO₂에서 볼 수 있는 Raman 스펙트럼과 동일함으로 어두운 부분이 TiO₂ 표면임을 확인할 수 있었다.

따라서 니켈도금 시 투입한 TiO₂ 분말이 도금피막 형성 시 도금피막에 고정됨을 Raman 및 EDX 스펙트럼 분석을 통해 확인할 수 있었으며, 그 결과를 그림 1, 2에 각각 나타내었다.

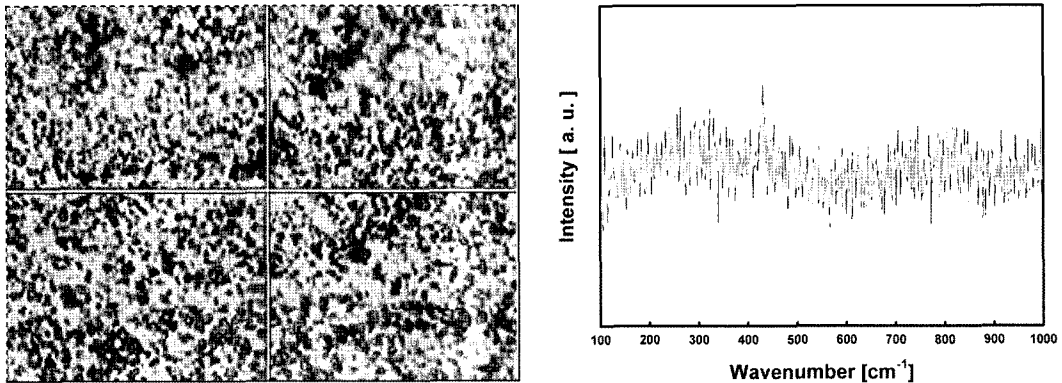


Fig. 1. SEM image and Raman spectra for Ni-TiO₂ composite coating (Ni part).

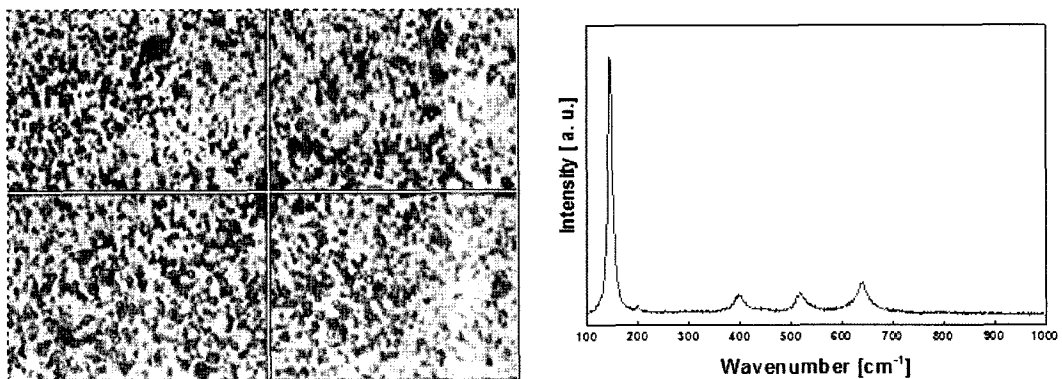


Fig. 2. SEM image and Raman spectra for Ni-TiO₂ composite coating (TiO₂ part).

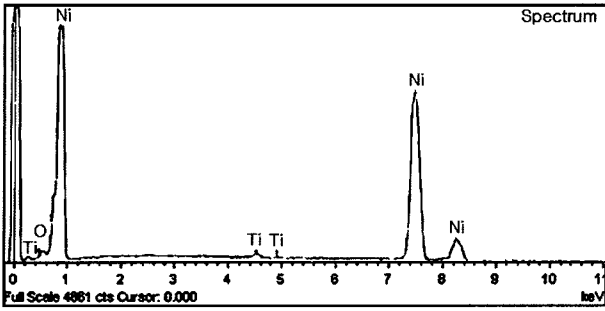


Fig. 3. EDX spectra of Ni-TiO₂ composite coating.

3.2 TiO₂ 고정화 조건(전류밀도와 TiO₂ 분말의 양)

도금시 도금피막 표면에 위치하는 TiO₂의 양이 많고 크기 분포가 균일하고 고르게 분포하는 조건을 찾기 위해서 전류밀도를 각각 1 A/dm², 2 A/dm², 3 A/dm²로 일정하게 유지하고 TiO₂ 분말의 양을 5 g/l, 10 g/l, 20 g/l로 변화시켜가면서 전해니켈도금을 하였다. 그 결과 밝고 흰 부분이 TiO₂를 나타내며 전류밀도는 1 A/dm²로 작을수록, TiO₂ 분말의 양은 20 g/l으로 많을수록 도금피막에 고정화된 TiO₂의 양이 증가하였으며 입자크기가 균일하며 고르게 분포하는 것을 볼 수 있었다. 전류밀도가 낮을수록 표면의 TiO₂의 밀도가 증가하는 것은 도금 용액에서 니켈의 환원속도가 2 A/dm², 3 A/dm²보다 낮아서 상대적으로 표면의 TiO₂의 밀도가 증가하는 것으로 생각된다.

Scratch Tester를 통해 접착력을 0~30[N]까지 10 mm 길이로 0.1 mm/s로 실시하였다. 14[N] 정도에서 모재가 서서히 나타났으며 잔류 크랙을 제외한 크랙이 발생치 않고 모재가 나타나므로 복합도금시 TiO₂의 고정화 강도가 있음을 확인할 수 있었다(그림 4).

10% 황산 용액으로 에칭(etching)한 복합도금 표면과 에칭(etching)하지 않은 복합도금 표면의 TiO₂ 고정화 정도를 서로 비교하였다. 그 SEM 사진은 그림 5에 나타내었다. 에칭(etching)한 복합도금 표면이 그렇지 않은 복합도금 표면보다 TiO₂ 고정화가 잘 되어 있으며, 에칭(etching)한 복합도금 표면의 경우에도 전류밀도가 작을수록 고정화가 잘 일어나는 것을 볼 수 있었다.

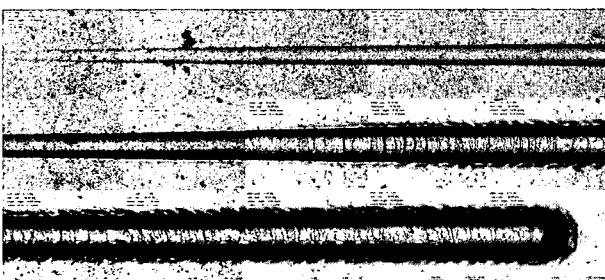


Fig. 4. SEM image and Scratch tester by friction.

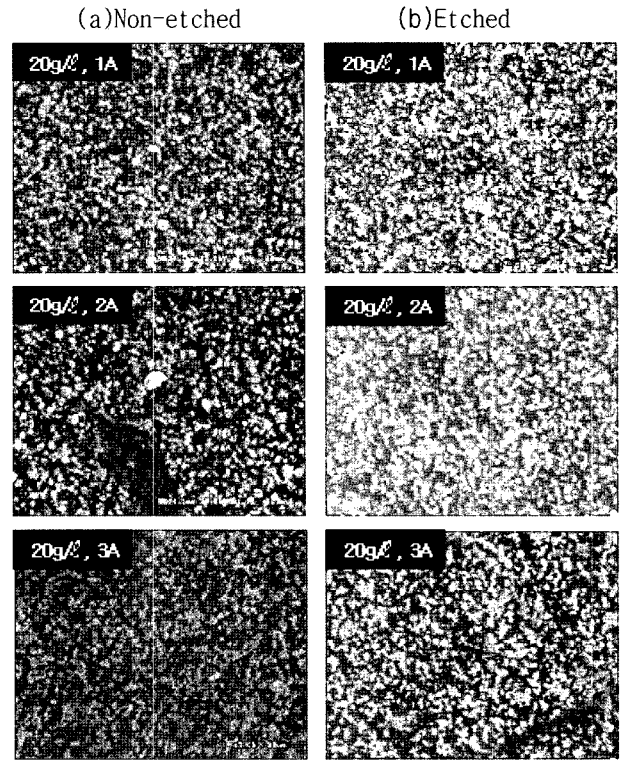


Fig. 5. SEM images (x1000) presenting the immobilization degree of the plate etched with 10% H₂SO₄ and non-etched.

XRF 측정장비를 이용해서 TiO₂ 양에 따른 니켈 도금층의 두께를 확인하였다. TiO₂의 양이 5 g/l에서 6.86, 10 g/l에서 6.31, 20 g/l에서 5.22에 니켈 도금층의 두께가 측정되었으며 이는 복합도금시 TiO₂ 양의 증가에 따라 니켈 도금층이 작아지는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

3.3 TiO₂를 고정화 복합도금 촉매전극의 UV램프를 조사하는 경우

TiO₂를 고정화 복합도금 표면의 광분해능을 알아보기 위해서 20 ppm의 메틸오렌지(Methyl Orange) 용액에 UV 램프만을 조사한 경우와 5 g/l, 10 g/l, 20 g/l 복합도금 시편에 각각 1 A/dm²인 TiO₂를 고정시킨 복합도금 시편을 넣은 상태에서 UV램프를 조사한 경우의 시간에 따른 시료의 농도를 그림 6에 나타내었다. 시간에 따른 분해효과를 시각적으로 비교하기 위해서 시료의 농도를 처음농도에 대한 비율로 그래프로 나타내었다. UV 램프만을 조사한 경우보다 TiO₂를 고정화 복합도금 표면을 사용한 경우 광분해능이 더 높게 나타났으며, 20 g/l에 1 A/dm²의 복합도금 표면이 다른 복합도금 표면에 비해서 광분해능이 더 높았다. 이는 SEM 사진을 통해서 확인하였듯이 전류밀도가 낮고 TiO₂ 분말의 농도가 높을수록 복합도금 촉매전극 표면에

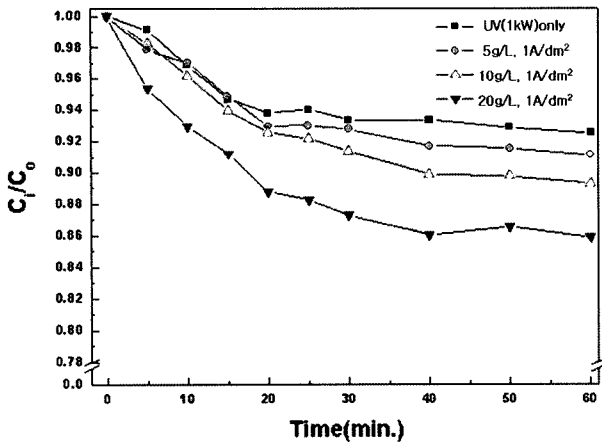


Fig. 6. Methyl Orange concentration vs. time with varying TiO₂ powder concentration (current density: 1 A/dm², UV : 1 kW, non-etched plate).

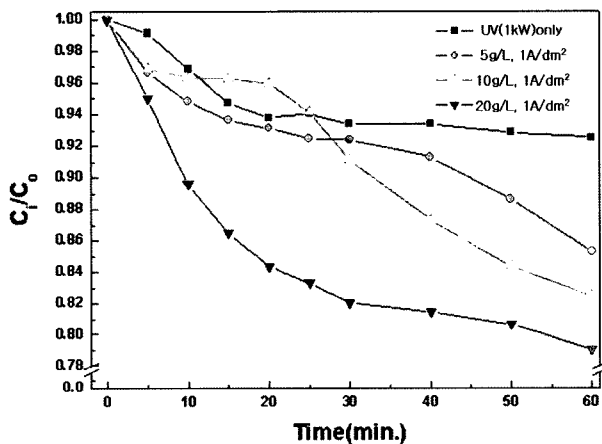


Fig. 7. Methyl Orange concentration vs. time with varying current density (currnet density : 1A/dm², UV : 1 kW, etched plate).

고정된 TiO₂의 양이 많기 때문이며 고정되는 TO₂의 양이 광분해능과 밀접한 관련이 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

그림 5의 SEM 사진으로 확인하였듯이 10% 염산 용액으로 에칭(etching)한 복합도금 표면이 에칭(etching)하지 않은 복합도금 표면보다 도금피막에 고정된 TiO₂의 양이 많아 에칭(etching)한 복합도금 표면을 사용하여 시간에 따른 광분해능을 조사하였다. 시간에 따른 시료의 농도는 그림 7에 나타내었다.

에칭(etching)을 한 복합도금 표면을 사용했을 때가 그렇지 않은 경우보다 시간에 따른 시료의 광분해능이 더 높았으며 복합도금 표면의 조건과는 상관없이 분해효과가 비슷하게 나왔다. 이는 도금조건에 따라 고정되는 TiO₂의 양보다 에칭함으로 인해서 드러나는 TiO₂의 표면적의 증가가 더 큰 효과

를 나타냈기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 광촉매로 주고 사용되고 있는 이산화티탄(TiO₂)을 전해 니켈도금을 이용하여 고정화시키는 방법을 탐구해 보았으며, 이렇게 고정된 TiO₂ 복합도금 시편을 사용하여 메틸 오렌지(Methyl Orange) 용액을 광분해하여 광분해능을 향상시키는 조건을 알아보았다. 그 결론은 다음과 같다.

1. Raman 및 EDX 스펙트럼 분석을 통해 니켈 도금 시 투입한 TiO₂ 분말이 도금막이 형성될 때 고정화됨을 확인할 수 있었다. XRF 측정시 TiO₂의 양이 증가에 따라 니켈의 양이 감소 하였으며 Scratch Tester를 통해 접착력을 테스트한 결과 복합도금시 TiO₂의 고정화 강도가 있음을 확인할 수 있었다.

2. 도금 시 음극 전류밀도를 일정하게 하고 TiO₂ 분말의 농도를 조절하였을 때 TiO₂ 분말의 농도가 높을수록 도금피막 표면에 위치하는 TiO₂의 양이 증가하였으며 입자크기가 균일하며 고르게 분포하는 것을 볼 수 있었다.

3. 도금 시 TiO₂ 분말의 농도를 일정하게 하고 음극 전류밀도를 변화시켰을 때 전류밀도가 낮을수록 표면에 드러나는 TiO₂ 입자의 분산도와 크기 분포가 균일함을 볼 수 있었다. 또한 도금 후 에칭(etching)을 한 복합도금 표면이 그렇지 않은 복합도금 표면보다 TiO₂ 고정화가 잘 되어 있는 것도 확인할 수 있었다.

4. TiO₂를 고정한 복합도금 표면을 사용하여 20ppm의 메틸오렌지(Methyl Orange) 용액을 광분해하였을 때 전체적으로 고정된 TiO₂의 양은 시료에 대한 광분해 효과로 전류밀도는 낮고 TiO₂ 분말의 양이 많은 조건에서 도금된, TiO₂ 고정화가 가장 잘 일어난 복합도금 표면의 광분해능이 제일 높게 나타났다. 이것으로 고정되는 TiO₂의 양이 광분해능과 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. K. Wolf, A. Yazdani, P. Yates, J. Air Waste Manage. Assoc., 41 (1991) 1055.
2. J. J. Shah, H. B. Singh, Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 1381.
3. C. F. Wilkinson, *ibid*, 21 (1987) 843.
4. K. D. Liu, Evaluation of VOC Management and Control, Industrial Pollution Prevention Control, 15 (1993) 48.
5. 유해근, 배현숙, 강희숙, 김홍희, 이종국, J. Kor. Inst.

- Met. & Mater, 15 (2002) 39.
6. T. Ibusuki, K. Takeuchi, Atmos. Environ., 20 (1986) 1711.
 7. V. M. Dubin *et al.*, IEEE Proc. International Interconnect Technology Conference, 1 (2001) 271.
 8. V. M. Dubin, K. Hong, N. Baxter, U.S. Patent No.6, 491, 806.
 9. K. Hong, J.-K. Kim, S.-K. Lee *et al.*, Phys. Stat. Sol., 241 (2004) 1681.
 10. 이태규, 주현규, 설용건, 최원용, 최재훈(오정무, 이경원 편저), "98에너지 기술개발 동향-광화학에너지 변화 및 활용기술, 한국과학기술 평가원(KISTEP), 1999.
 11. 주현규, 전명석, 이태규, 대한환경공학회지, 21 (1999) 6.
 12. D. H. Kim, T. K. Lee, K. B. Kim, S. W. Lee, Korean Journal of Materials Research, 6 (1996) 3.
 13. 윤재경, 강준원, 이태규, 전명석, 주현규, 대한환경공학회지, 21 (1999) 5.