

## 무전해 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금을 이용한 광분해 특성 연구

최철영<sup>a</sup>, 한길수<sup>b</sup>, 조일국<sup>a</sup>, 김영석<sup>b</sup>, 김양도<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교 재료공학부, <sup>b</sup>한국생산기술연구원 동남권기술지원본부

### Photolytic Characteristics of Ni-TiO<sub>2</sub> Composite Coating from Electroless Plating

Chul young Choi<sup>a</sup>, Gilsoo Han<sup>b</sup>, Ilguk Jo<sup>a</sup>, Young seok Kim<sup>b</sup>, Yangdo Kim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>b</sup>Division of Dongnam Area Technology Service, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 609-735, Korea

(Received June 30, 2009 ; revised August 3, 2009 ; accepted August 30, 2009)

#### Abstract

Many fundamental studies have been carried out regarding waste water and hazardous gas treatments technologies using the photolysis effect of TiO<sub>2</sub>. However, a permanent use of TiO<sub>2</sub> particles immobilized using organic or organic-inorganic binders is impossible. In this study, Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating was produced by electroless plating to trap TiO<sub>2</sub> particles in the Ni coating layer. The electroless plating was performed in the bath solutions with three different concentrations of TiO<sub>2</sub> particles : 10 g/l, 20 g/l, and 40 g/l. The surface and photolytic characteristics of the coating layer was investigated by the use of SEM, a scratch tester, and an UV-Visible spectrophotometer. The results showed that the amounts of immobilized TiO<sub>2</sub> particles and the photolytic rate of the coating increased with the initial content of TiO<sub>2</sub> particles in the electroless bath. In addition, the photolytic rate of the Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating was remarkably promoted by etching process in 10% HCl solution.

*Keywords: Electroless plating, Photolysis, Ni-TiO<sub>2</sub>, Composite coating*

## 1. 서 론

산업의 가속화로 인해 환경오염의 문제가 날로 심각해져 가고 있다. 다양한 오염원과 지속적인 새로운 오염물질 및 산업공정에서 인공적으로 합성된 난분해성 화합물들은 기존의 처리방법으로 제거하기 힘든 실정이다<sup>1,2</sup>. 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위해 폐수에 다른 물질을 첨가해야 하는 등의 2차적인 처리가 필수적이며, 또한 난분해성 유기물의 소각시 고염제 증후군과 같은 심각한 유전병을 유발시키는 다이옥신(dioxins) 등의 2차 오염물질을 생성하기도 한다<sup>3</sup>. 이외에도 고가의 처리비용이 든다는 단점이 있다. 한편 대부분

의 폐수처리로 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 페놀과 같은 내성유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응속도가 온도에 민감하므로 처리 조건이 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 필요하다<sup>4</sup>. 따라서 최근 광촉매 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히, TiO<sub>2</sub>는 우수한 광학적 안정성, 효과적인 전하분리, 높은 산화·환원력 및 상업적 적용성을 갖기 때문에 가장 유망한 광촉매 소재로 알려져 있다<sup>5-7</sup>. 그러나 광촉매 분말을 그대로 사용하는 경우 광촉매 분말을 다시 회수해야 하는 문제점을 가지고 있으며, 광촉매 고정화를 위해

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

사용하는 유기바인더 또는 유기-무기 하이브리드 바인더는 광촉매가 빛에 의해 유기물을 분해할 때 바인더로 사용하는 유기물도 점차 분해되어 바인더로서 영구적 사용이 불가능하다. 실제로 첨가물이 고정된 광촉매( $\text{TiO}_2$ )들이 고정화되지 않은 것들보다 장파장의 빛 에너지를 사용할 수 있고, 비교적 높은 광촉매 효율을 나타낸다고 보고되고 있다<sup>8,9)</sup>. 이에 본 연구에서는 무전해 도금법을 이용하여 광촉매( $\text{TiO}_2$ )를 복합도금층에 고정화시키는 최적 실험 조건을 도출하였으며, 고정화된 도금층의 특성 평가 및 광분해능에 대해 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금

본 실험에서 사용된  $\text{TiO}_2$  분말은 촉매로써 효과를 극대화시키기 위하여 입자크기를 100 nm 이하로 하였으며 또한 75%의 anatase와 25%의 rutile이 혼합되어있는 Daegusa, P-25를 사용하였다. 무전해 니켈도금액으로는 EPN-A를 100 m/l, EPN-M 55 m/l로 조제하였고, 니켈도금액에서  $\text{TiO}_2$ 분말의 완전한 분산을 위하여 초음파(Power sonic 405)를 이용해 도금액 내에서 완전 분산시킨 후 실험 시 자석교반기(magnetic stirrer)로 계속 교반하였다. 기지재료로는 구리판(Jungdo, 광택구리음극)을 사용하였으며, 마스크테이프를 이용하여 도금면적(65×35 mm)을 일정하게 유지하였다. 시편의 전처리 과정으로 10% 염산을 이용하여 1분간 에칭하였고, 활성화제로는 Palladium-Nickel (NPS-20)을 사용하였다.  $\text{TiO}_2$ 를 포함한 복합도금피막의 접착력을 확인하기 위하여 스크래치 실험을 하였으며, 도금의 형상 및  $\text{TiO}_2$ 의 분산도를 확인하기 위해 SEM(Hitachi, S-4800) 분석을 하였다.

### 2.2 광분해 장치와 분석

$\text{TiO}_2$  복합도금층의 광분해능을 분석하기 위해 20 ppm의 메틸오렌지(methyl orange) 용액을 사용하였다. 근자외선영역의 파장이 나오도록 1 kW의 수은램프를 UV램프 광원으로 이용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위해서 적당한 크기로 제작된 조사장치를 알루미늄 호일로 싸서 외부 빛을 차단하였다. 또한 UV광원이 촉매 표면에 최대한 접촉할 수 있도록 장치하였으며, 시료의 온도를 30°C로 유지하며 실험하였다. 복합도금시편을 비이커 밑면에 장치하였으며 시간에 따른 메틸오렌지의 농도변화를 관찰하기 위해서 UV-Visible Spectrophotometer (MECASYS, Optizen 1412V)를 사용하여 5분 간격

으로 1시간 동안 흡광도를 측정하였다. 복합도금시편에 의한 광분해 효과를 확인하기 위해서 시료에 UV램프만을 조사한 경우와 복합도금시편을 넣은 상태에서 UV램프를 조사한 경우를 서로 비교하였다. 또한 10% 염산 용액으로 1분간 에칭한 복합도금시편과 에칭하지 않은 복합도금시편과의 광분해 효과도 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 표면특성 관찰 및 분석

Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금층을 얻기 위하여 pH 4.5인 도금액을 75°C 온도로 유지하고 도금액 내  $\text{TiO}_2$  분말 농도를 10 g/l, 20 g/l, 40 g/l로 변화시키며 침적시간 30분 동안 무전해 도금을 실시하였다. 그 결과 복합도금층의 두께가 약 3  $\mu\text{m}$ 로 균일하게 도금되었으며(그림 1) 도금액 내  $\text{TiO}_2$ 분말 농도가 증가할수록 도금층에서의  $\text{TiO}_2$ 가 확연히 증가하는 것을 알 수 있었다(그림 2). 하지만  $\text{TiO}_2$ 분말 농도가 40 g/l를 초과할 경우 도금액이 슬러리 형태가 되어 작업성이 저하되는 경향이 있어 도금액 내  $\text{TiO}_2$  양을 최대 40 g/l로 한정하였다. 이러한 무전해 복합도금은 Celis 등<sup>10)</sup>에 의하여 제안된 모델로 설명될 수 있을 것이다. 도금액에 분산되어 있는  $\text{TiO}_2$  분말 표면에  $\text{Ni}^{2+}$  이온이 흡착되어 분말 주위에 이온운(ionic cloud)을 형성하고 기지재료인 구리의 활성화된 표면에서  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 환원반응이 일어남으로써  $\text{TiO}_2$  분말이 Ni 도금층에 매립되게 된다. 또한 교반이나 확산에 의해 이온운이 도금층에 지속적으로 공급됨으로써 도금 반응이 계속 일어나게 된다.

도금층 내  $\text{TiO}_2$ 분말의 양이 증가할수록 도금층의 접착력 저하가 우려되어 스크래치 실험을 실시하였다. 이 실험은 지름이 200  $\mu\text{m}$ 인 diamond tip을 이용하였으며 0.1~10 N까지 하중을 연속적으로 증가

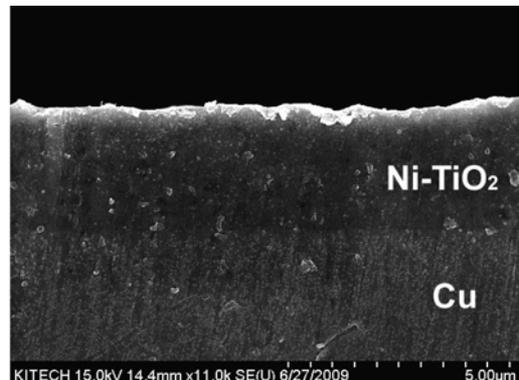


Fig. 1. SEM micrograph of cross-section of Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating with  $\text{TiO}_2$  content of 40 g/l in bath.

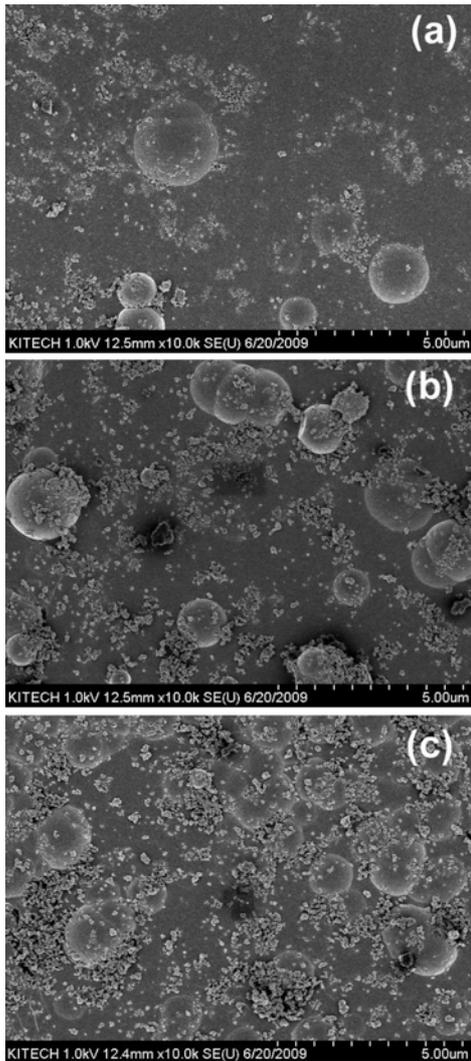


Fig. 2. SEM micrographs of the Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating in three different bath concentrations of TiO<sub>2</sub> particles: (a) 10 g/l, (b) 20 g/l, (c) 40 g/l.

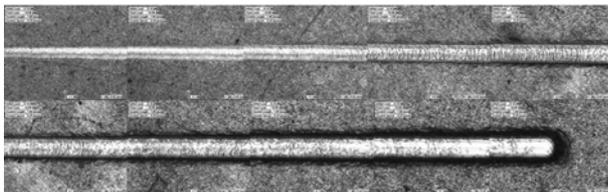


Fig. 3. Friction scratch test of Ni-TiO<sub>2</sub> composite coating layer.

시키는 progressive mode로 측정하였다. 이때 시편 이송속도는 0.2 mm/s 이었고 총 이송길이는 7 mm 이었다. 그 결과 5 N의 하중 정도에서 모재가 서서히 나타나기 시작하였으며 또한 도금층에 심각한 크랙이 발생하지 않았다(그림 3). 이 결과로부터 본 실험의 조건을 통하여 제조된 복합도금층은 박리 현상과 같은 접착력의 급격한 저하가 나타나지 않으며 또한 SEM분석을 통하여 Ni도금표면 위에 TiO<sub>2</sub>가 고정화되는 것을 확인할 수 있었다(그림 4).

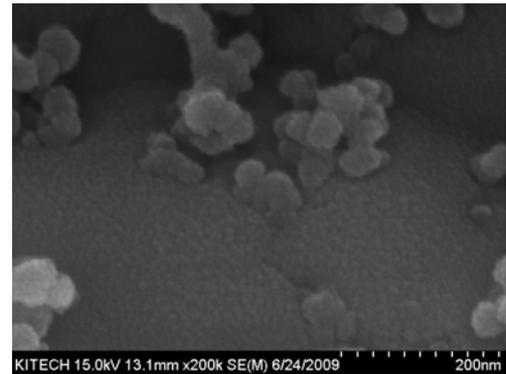


Fig. 4. SEM micrograph showing embedded TiO<sub>2</sub> particles in the Ni coating.

### 3.2 광분해 관찰 및 분석

Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금층의 광분해능을 관찰하기 위해 20 ppm의 메틸오렌지 용액에 UV램프를 조사하여 시간에 따른 메틸오렌지 농도변화를 측정하였다. Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금 시편을 넣지 않은 경우와 세가지 다른 방법으로 제작된 복합도금 시편을 넣은 경우들을 서로 비교하였다. 그 결과 UV램프만을 조사한 경우보다 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금 시편을 넣고 조사한 경우가 광분해 효과가 더 높게 나타났으며 도금액 내 TiO<sub>2</sub> 분말농도가 증가할수록 Ni 도금표면의 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가하므로 광분해 효과 역시 증가함을 알 수 있다(그림 5).

복합도금 시편의 광분해능 효과를 극대화하고자 복합도금 시편을 10% 염산용액에 침지하여 에칭(etching)을 하였다. 그 결과 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금이 에칭하지 않은 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금보다 표면상에서 관찰할 수 있는 TiO<sub>2</sub>의 양이 다소 증가하였음을 SEM 관찰을 통해 확인할 수 있었다(그림 6). 이는 10% 염산 에칭 시 Ni 도금층이 염산에 의해 용해되고 Ni 도금층 내에 매립되어 있던 TiO<sub>2</sub>는 염산에 녹지 않고 노출됨에 따라 표면적이 증가되었기 때문이다. 이 에칭한 시편에 대한 광분해능 역시 관찰하였으

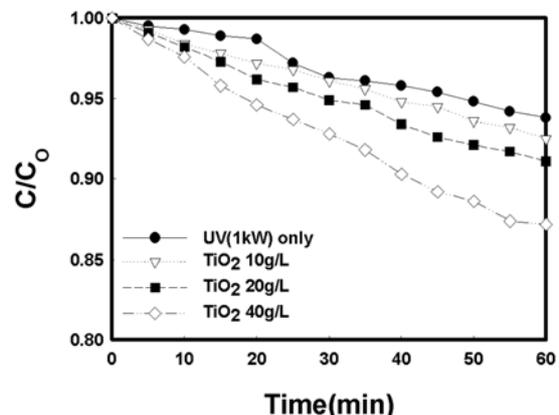


Fig. 5. Effects of TiO<sub>2</sub> concentration on decomposition of methyl orange for non-etched samples.

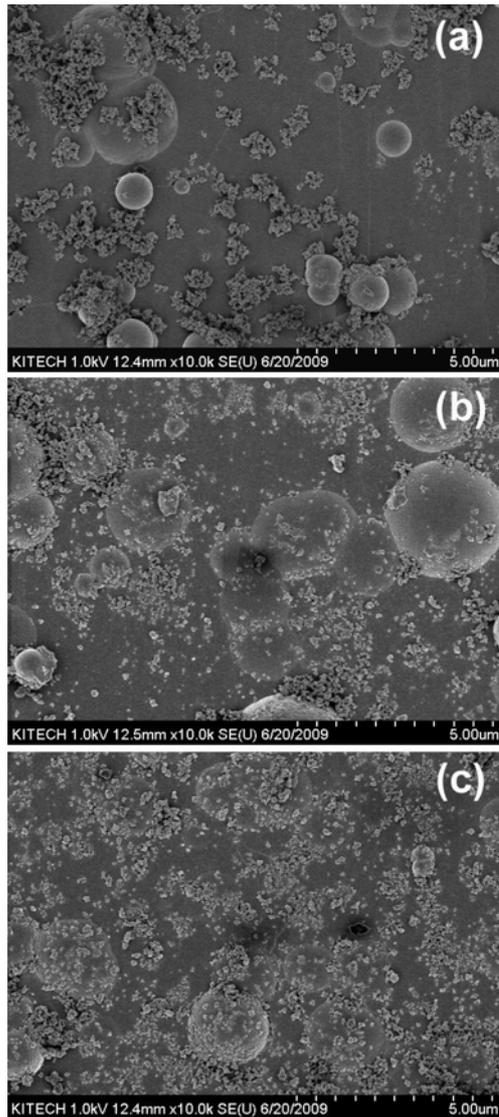


Fig. 6. SEM micrographs of three different Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings after the etching with 10% HCl solution: (a) 10 g/l of bath concentrations of TiO<sub>2</sub> particles, (b) 20 g/l, (c) 40 g/l.

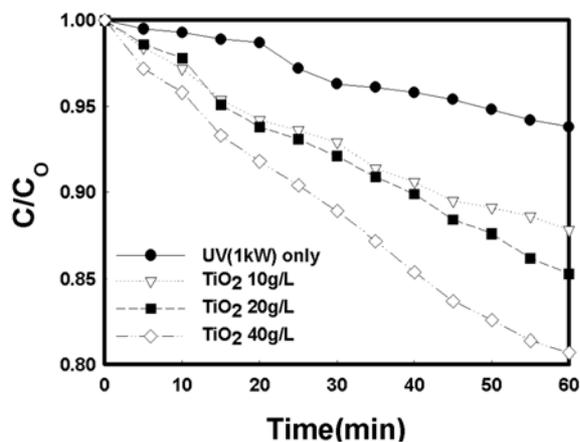


Fig. 7. Effects of TiO<sub>2</sub> concentration on decomposition of methyl orange for etched samples.

며, 그 결과 에칭하지 않은 시편에 비해 약 50% 이상의 현저한 광분해능 향상을 보였다(그림 7). 이러한 주목할 만한 향상은 노출된 TiO<sub>2</sub>의 표면적 증가 뿐만 아니라 노출된 TiO<sub>2</sub> 위에 덮여 있던 얇은 Ni 층 또한 염산에 의해 제거됨으로써 실질적으로 활성화된 TiO<sub>2</sub> 표면이 기대 이상으로 증가되었기 때문으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Ni 무전해 도금법을 이용하여 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금을 실시하였다. 이때 TiO<sub>2</sub> 분말은 Ni 도금층에 비교적 균일하게 분포되었으며 또한 Ni 도금층에 잘 고정이 되어 있었다. 또한 본 연구의 조건하에서 도금액에 첨가된 TiO<sub>2</sub> 분말의 양이 증가할수록 도금층의 TiO<sub>2</sub>가 증가하였으며 이로 인해 광분해능 역시 증가하였다. 이러한 광분해능의 향상을 위하여 복합도금 시편을 염산에 침지하여 에칭 하였으며, 그 결과 활성화된 TiO<sub>2</sub>의 표면적이 넓어짐에 따라 약 50% 이상의 현저한 광분해능 효과를 확인하였다.

## 후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. K. N. Kim, D. H. Kim, T. K. Lee, Y. C. Kim, Y. G. Shul, Appl. Chem. Eng., 1 (1995) 681.
2. H. S. Shim, J. L. Lim, J. KSEE, 17 (1995) 1079.
3. J. J. Shah, H. B. Singh, Environ. Sci. Technol., 22 (1987) 843.
4. K. D. Liu, Evaluation of VOC Management and Control. Industrial Pollution Prevention Control, 15 (1993) 48.
5. H. D. Chun, J. KSEE, 16 (1994) 809.
6. J. J. Shah, H. B. Singh, Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 1381.
7. 안복엽, 석상일, 서태수, 이동석, 김종부, 대한환경 공학회지, 23(7) (2001) 1205.
8. 주현규, 전명석, 이태규, 대한환경공학회지, 21 (1999) 6.
9. D. H. Kim, T. K. Lee, K. B. Kim, S. W. Lee, Korean Journal of Materials Research, 6 (1996) 3.
10. J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 142.