

고압 매크로에멀전을 이용한 전해도금에 관한 연구

박지영 · 양준열 · 서동진 · 유기풍* · 임종성*[†]

한국과학기술연구원 환경공정연구부 청정기술연구센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*서강대학교 화공생명공학과

121-742 서울시 마포구 신수동 1

(2004년 2월 24일 접수, 2004년 11월 12일 채택)

A Study on the Electroplating using Macroemulsion in High Pressure

Ji-Young Park, Jun Youl Yang, Dong Jin Suh, Ki-Pung Yoo* and Jong Sung Lim*[†]

Environmental & Process Technology Division, Clean Technology Research Center, KIST, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 1, Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received 24 February 2004; accepted 12 November 2004)

요 약

본 연구에서는 계면활성제를 이용하여 초임계이산화탄소와 전해도금액의 매크로에멀전을 형성한 후 양극과 음극을 통해 통전시켜 초임계에멀전 전해도금을 수행하였다. 계면활성제로는 친이산화탄소기와 친수기를 동시에 지닌 sodium salt of bis (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate를 사용하였으며 (+)극과 (-)극으로 니켈판과 구리판을 각각 사용하였다. 초임계매크로에멀전 상태에서 도금된 니켈표면과 기존의 상압 상태에서 도금된 니켈표면을 비교해 본 결과 이산화탄소/니켈도금액 매크로에멀전에 의해 도금된 니켈표면은 기존 방법에 의한 것보다 더 균일하였다. 계면활성제의 농도와 도금액 양이 도금에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 도금액에 첨가한 계면활성제의 농도를 2, 4, 7 wt%로 변화시켰으며 도금 반응셀 내에서 차지하는 도금액의 부피를 10 vol%에서 70 vol%까지 증가시켰다. 그리고 연속상의 영향을 알아보기 위하여 초임계이산화탄소 대신에 프로판을 사용하여 그 결과를 살펴보았다. 매크로에멀전이 형성되는 농도 이상에서는 계면활성제의 농도가 높아질수록 전류량과 도금되는 니켈 양이 모두 감소하였으며, 도금액의 부피가 증가할수록 전류량과 전기전도도가 높아지고 도금되는 니켈 양이 증가하였다. 또한, 연속상의 경우, 프로판보다 이산화탄소가 우수한 도금효과를 보임을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, the supercritical electroplating was investigated by forming macroemulsion of electroplating solution using surfactant in supercritical CO₂. The fluorinated analogous AOT surfactant, sodium salt of bis (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate which has both 'CO₂ philic' chains and 'hydrophilic' head group was used as a surfactant, and Ni plate and Cu plate were used as the anode and the cathode, respectively. Electroplating was carried out in the conventional method and the supercritical macroemulsion and both results were compared. The supercritical electroplating was carried out in various concentration of surfactant such as 2, 4, 7 wt%, the volume ratio of Ni-plating solution to CO₂ was varied in the range of 10-70 vol%, and propane was used as a supercritical fluid instead of CO₂. According to the experimental results, the plated surface of Ni on Cu plate performed in supercritical macroemulsion was better than that, in conventional state. In the image of Ni surface plated on Cu plate in supercritical state, there were fewer pin-holes and pits comparing with that in the conventional process. The current and conductivity was increased as the volume ratio of Ni-plating solution to CO₂ was increased and the current and the amount of Ni plated on Cu plate were decreased as the concentration of surfactant become higher. In addition, in case of the continuous phase, using CO₂ was more effective than using CO₂.

Key words: Supercritical Electroplating, Ni Plate, Cu Plate, Macroemulsion

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: limjs@sogang.ac.kr

1. 서 론

21세기 들어 환경문제에 대한 관심으로 초임계유체를 응용한 연구 또한 청정기술을 지향하고 있고 그 응용 분야도 친환경적인 공정으로 변화해 가고 있다. 특히, 여러 유체 중에서 초임계유체의 장점을 많이 가지고 있는 초임계이산화탄소를 이용한 연구가 다양하게 많이 이루어지고 있다. 이러한 연구 중의 하나로서 청정기술이자 환경친화적인 공정으로서 연구되고 있는 것이 ‘초임계에멀전 전해도금 공정’이다. 도금은 금속 표면에 다른 금속 또는 합금의 얇은 층을 입히는 조작으로서 도금 공정은 제품생산의 최종 공정에 해당하며 생산품에 장식성과 내식성 등을 부여하여 최종 제품의 부가가치를 무한히 높일 수 있는 매우 중요한 공정이다. 그러나 이러한 도금공정은 크롬, 카드뮴, 시안화구리 도금 등 각종 도금 공정 후 배출되는 Cr^{+6} , CN, Pb로 인해 인체에 치명적일 뿐만 아니라 수질 및 토양 환경에 유해한 대표적인 공정에 속한다. 이로 인해 유해한 도금액을 정화하기 위하여 막분리, 흡착, 미생물 처리 등 다양한 분야에서 연구와 노력을 기울이고 있으나 도금액의 정화와 이에 수반되는 경제적인 측면을 동시에 충족시키지 못하고 있는 실정에 있다. 특히, 국내 도금 산업체는 영세하여 실험실적인 연구 결과만으로 그 청정 기술설비를 갖추기에는 실질적으로 어려운 상황이다. 이러한 도금공정의 문제를 해결하기 위해 기존의 공정을 개선한 연구가 일본의 Yoshida 등[1-2]에 의해 제안된 ‘초임계유체를 이용한 전해도금’이다.

초임계유체를 이용한 전해공정은 도금액과 초임계이산화탄소간의 매크로에멀전(macroemulsion)을 형성시켜 전해도금을 하는 공정으로 초임계이산화탄소는 도금액과 혼합되지는 않지만 소량의 계면활성제를 첨가함으로써 매크로에멀전화가 가능하다는 것에 착안, 매크로에멀전을 형성시킨 후 전체를 통전하여 도금이 균일하게 이루어지도록 하는 방식이다. 이 공정은 초임계 또는 아임계 물질, 예를 들어 초임계 이산화탄소를 이용해서 각 처리 공정을 안전하고 합리적이고 신속하게 실시할 수 있으며 산세액과 도금액 등의 사용량을 억제하므로 도금 작업에서 발생하는 폐액량을 절감하여 환경오염을 방지할 수 있다. 그러므로 작업환경의 개선, 생산성의 향상 그리고 폐액의 재이용을 도모할 수 있다. 도금 품질에서는 도금의 피복력이 비약적으로 향상되어 우수한 성과를 얻을 수 있다. 이러한 연구는 이미 기존의 논문[3-4]을 통하여 상업에서 실시되는 도금 공정보다 우수한 점이 확인되었으며 이에 대한 최적의 조건을 확립하기 위한 연구가 계속 진행이다. 본 연구에서는 초임계이산화탄소와 친수기를 동시에 지닌 sodium salt of bis (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate (F-AOT)를 사용하여 초임계에멀전상태에서 도금을 한 후 이를 기존 방법에 의한 결과와 비교하였으며 계면활성제의 농도, 이산화탄소와 도금액의 부피비 및 이산화탄소와 프로판 등의 연속상에 따른 도금효과를 확인하였다.

2. 이 론

2-1. 매크로에멀전의 전기전도도

매크로에멀전의 상대전기전도도는 Bruggeman[5]에 의해 제안된 모델식에 의해 계산하였고 니켈도금액의 부피를 10 vol%에서 90 vol%(mole fraction; 0.1-0.9)까지 변화시켰으며 계산식은 다음과 같다.

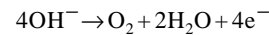
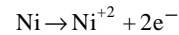
$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = (1 - \phi)^\alpha \quad (1)$$

ϕ 는 이산화탄소의 부피분율, σ 는 매크로에멀전의 전기전도도, σ_m 은 연속상(continuous phase)의 전기전도도, σ/σ_m 은 연속상의 전기전도도에 대한 매크로에멀전의 전기전도도로서 상대전기전도도를 나타내고, α 는 특정상수로서 물-이산화탄소 매크로에멀전계에서는 1.5를 사용한다.

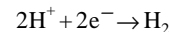
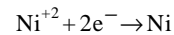
2-2. 연속상과 H_2 혼합물의 임계온도와 임계압력의 계산

전해도금이 니켈도금액과 이산화탄소와 같은 연속상에 의해서 매크로에멀전 용액내에서 수행될 때, 수용액인 니켈도금액은 전기가 흐르면 물이 전기분해되어 다음과 같이 양극표면과 음극표면에서 각각 산소와 수소가 발생한다[6].

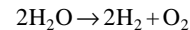
<양극반응>



<음극반응>



<전기분해 전체반응>



음극에서 발생한 수소는 음극표면에 붙어서 핀홀과 피트의 원인이 되므로 표면으로부터 수소를 제거해야 균일하게 도금이 된다. 이때, 수소와 연속상으로 사용되는 이산화탄소나 다른 용매와의 상관관계를 파악하기 위해서 이들 혼합물의 열역학적 성질을 알 필요가 있다. 특히, 수소와 연속상(이산화탄소 또는 프로판)과의 2성분계 혼합물의 임계온도(T_{cm})와 임계압력(P_{cm})을 계산하여 실험조건에서 혼합물의 상태를 파악하는 것이 중요하다. 그래서 다음 식들에 의해서 혼합물의 열역학적 임계성질을 계산하였고[7], 이 값을 계산하기 위해 필요한 순수성분의 열역학적 물성치는 Table 1에 나타내었다.

$$V_m = R \left(\sum_i \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) Z_{RAM}^{[1 - (1 - T_r)^{2/7}]} \quad (2)$$

$$Z_{RAM} = \sum_i x_i T_{RAi} \quad (3)$$

$$\phi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum_i x_i V_{ci}} \quad (4)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (5)$$

$$1 - k_{ij} = \frac{8(V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (6)$$

Hankison-Brost-Thomson(HBT) 식에 사용되는 혼합규칙은 다음과 같이 쓸 수 있다[8].

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j V_{ij}^* T_{cij}}{V_m^*} \quad (7)$$

Table 1. Thermodynamic properties of pure chemicals for calculating the critical T_{cm} and P_{cm} of mixtures

Chemicals	$T_c(K)$	$P_c(MPa)$	$V_c(m^3/kg\cdot mol)$	ω_{SRK}	$V^*, L/mol$	Z_{RA}
H ₂	33.15	1.29	0.065	-0.2324	0.0642	0.3060
CO ₂	304.14	7.37	0.094	0.2373	0.0938	0.2722
C ₃ H ₈	369.82	4.24	0.200	0.1532	0.2001	0.2766
H ₂ O	647.37	22.03	0.056	0.3852	0.0436	0.2338

$$V_m^* = \frac{1}{4} \left[\sum_i x_i V_i^* + 3 \left(\sum_i x_i V_i^{*2/3} \right) \left(\sum_i x_i V_i^{*1/3} \right) \right] \quad (8)$$

$$V_{ij}^* T_{cij} = (V_i^* T_{ci} V_j^* T_{cj})^{1/2} \quad (9)$$

$$\omega_{SRKm} = \sum_i x_i \omega_{SRKi} \quad (10)$$

$$P_{cm} = \frac{(0.291 - 0.080 \omega_{SRKm}) RT_{cm}}{V_m^*} \quad (11)$$

3. 실험

3-1. 재료 및 시약

실험에 사용된 니켈도금액, 이산화탄소 및 계면활성제 합성에 사용된 시약은 다음과 같다. 이산화탄소(CO₂ ≥ 99.99%, 덕양산업, 한국), 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol(F₂CH(CF₂)₃CH₂OH ≥ 98%, Aldrich, 미국), 1,4-dioxane(C₄H₈O₂ ≥ 99%, Junsei Chem. Co., 일본), p-toluenesulfonic acid monohydrate(CH₃C₆H₄SO₃H·H₂O ≥ 99%, Yakuri Chem. Co., 일본), sodium metabisulfite(Na₂H₂SO₅, a reagent, Aldrich, 미국), maleic anhydride(C₄H₂O₃ ≥ 98%, Junsei Chemical Co., 일본), toluene(C₆H₅CH₃ ≥ 99.8%, J.T. Baker), acetone-d₆(CD₃COCD₃ ≥ 99.5%, Aldrich, 미국), water(Millipore water). 니켈도금액의 조성은 물 1 l 당 염화니켈(NiCl₂·6H₂O) 50 g, 황화니켈(NiSO₄·6H₂O) 200 g, 붕산(H₃BO₃) 50 g, carrier 10 ml, 광택제 2 ml, 피트방지제 1 ml를 넣고 잘 혼합한다. 이때, 붕산은 323.15-333.15 K 상태의 물에서 먼저 용해한 후 혼합한다. 니켈도금액에서 황화니켈은 니켈이온의 주원료로 사용되고, 염화니켈은 양극의 분해를 촉진해서 용액의 전기전도도를 증가시키는 역할을 한다. 붕산은 도금액의 산도를 조절하여 니켈의 표면을 매끄럽게 하는 역할을 한다.

3-2. 계면활성제 합성

Fluorinated analogues AOT 계면활성제인 sodium salt of bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate는 Liu와 Erkey [9]와 Eastoe 등[10]에 의해 제시된 합성법을 복합하여 사용하였으며 기존 문헌에 설명되어 있다[11]. 계면활성제의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다.

3-3. 초임계 전해도금장치

전해도금장치는 매크로에멀전 도금조, 온도 측정장치, 압력 측정장치, 시료 주입장치 등 4가지 부분으로 구성되어 있으며 각 장치에 대한 자세한 설명은 다음과 같다. 매크로에멀전 도금장치는 고압셀(부피: 55 ml)과 항온조로 구성되어 있다. 고압셀은 이산화탄소와 도금액이 주입되어 평형이 이루어지는 곳으로 스테인리스강을 사용하여 35.0 MPa까지 견딜 수 있도록 제작되었다. 셀은 전면부, 중앙부, 후면부 사이에 각각 투시창과 테프론 실링재를 삽입하였고 볼트와 너트로 조립하였다. 투시창은 매크로에멀전이 형성되는 현

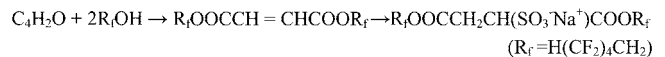
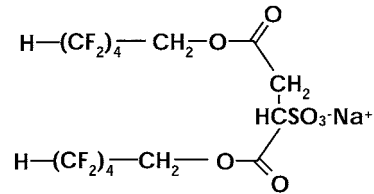


Fig. 1. The structure of sodium salt of bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol) sulfosuccinate.

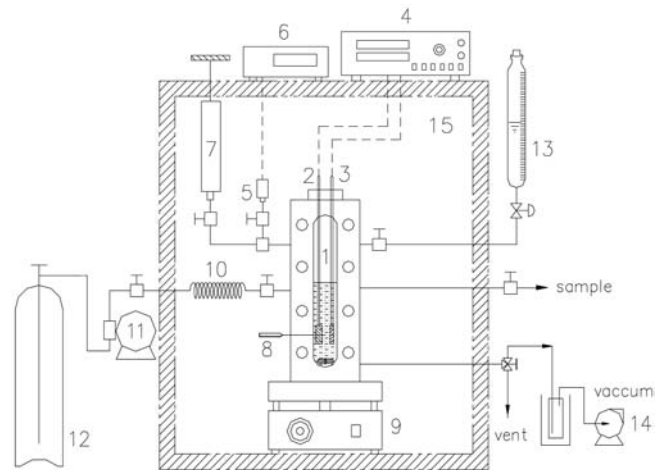


Fig. 2. The apparatus of electroplating using supercritical macro-emulsion.

1. High pressure reactor with view-cell 9. Magnetic stirrer
2. Cathode (Cu plate 1×2 cm²) 10. Pre-heater
3. Anode (Ni plate 1×2 cm²) 11. High-pressure pump
4. Voltammeter 12. Continuous phase cylinder
5. Pressure transducer 13. Ni-plating solution reservoir
6. Precision pressure indicator 14. Vacuum pump
7. Pressure generator 15. Thermostatic air bath
8. Thermocouple

상 및 도금이 되는 과정을 육안으로 관찰하기 위하여 강화 유리를 사용하였다. 항온조의 온도는 항온조 내부의 공기에 의해서 유지된다. 고압셀 내부 하단에 위치한 온도 측정장치는 백금저항온도센서를 디지털 온도 계측기(model F250 MkII, Automatic Systems Laboratories Ltd., U.K)에 연결하였고, 오차는 ±0.01 °C이다. 평형셀과 연결된 압력 측정장치는 ±0.1 MPa이며 측정된 압력은 디지털 압력지시계(Model XPM60, Beamax, Finland)에 전달되어 표시된다. 시료 주입장치는 연속상과 도금액이 주입되는 2부분으로 구성되어 있으며 셀 측면에 주입부와 연결된 고압 펌프를 사용하여 원하는 압력까지 주입한다. 초임계매질 전해도금 장치는 Fig. 2에 나타내었다.

3-4. 전해도금과정

구리판 위에서 초임계매크로에멀전에 의한 니켈 전해도금은 다음

과 같이 설명된다. 전해도금조 내에 양극인 니켈판(10 mm×15 mm)과 음극으로 구리판(10 mm×15 mm)을 준비하고 극판 사이의 거리를 15 mm로 고정한다. 양극판과 음극판에 연결된 전선은 에멀전과 전기가 통하지 않도록 표면에 테플론 커버를 씌워서 절연시킨다. 도금조는 진공펌프를 이용하여 내부의 불순물을 제거한 후 니켈도금액을 주입한다. 이때, 니켈도금액 내에 일정량의 계면활성제를 넣고 이산화탄소(또는 프로판)를 고압용 펌프를 이용하여 주입한다. 그리고 도금조 내의 이산화탄소와 니켈도금액을 마그네틱 교반기를 이용하여 혼합한다. 교반이 시작되면 점차 두 물질은 매크로에멀전을 형성하기 시작한다. 교반 후 30분이 경과하면 매크로에멀전이 완전하게 형성되고 도금조는 항온조에 의해 일정한 온도로 유지된다. 원하는 온도 및 압력에 이르면 음극에 (-) 전류와 양극에 (+) 전류를 연결하여 전기를 통하게 한 후 도금시킨다. 도금이 끝나면 이산화탄소와 도금액을 도금조 밖으로 배출시키고 도금이 된 금속판의 표면을 물로 깨끗하게 세척하여 계면활성제나 불순물을 제거한 후 건조시킨다.

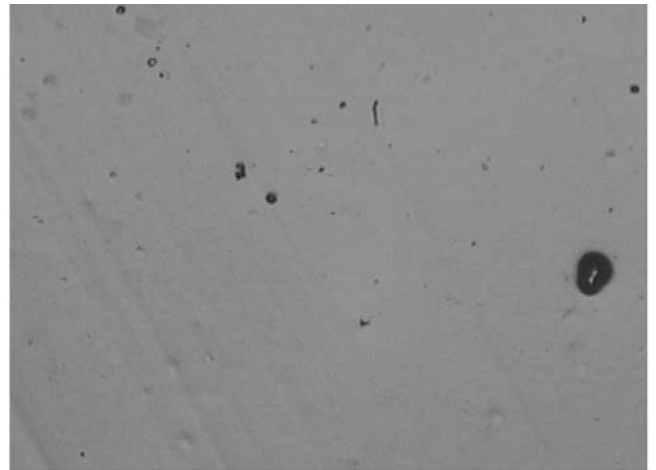
3.5. 다양한 변수에 의한 전해도금

본 연구에서 수행한 연구 내용은 다음과 같다. 첫째, 고압상태의 초임계이산화탄소 매크로에멀전을 이용하여 도금을 하였고 이를 니켈표면의 균일성에 대해서 기존 상압 상태에서 도금된 결과와 비교하였다. 둘째, 계면활성제의 농도 변화에 따른 전류의 세기를 도금 시간에 따라 측정하였고 각각의 농도에서 도금된 니켈의 양을 측정하였다. 셋째, 도금액의 부피를 10 vol%에서 70 vol%까지 변화시킨 후 도금액의 부피에 따라 흐르는 전류의 세기 및 도금된 니켈의 양을 살펴보았다. 넷째, 매크로에멀전을 형성하는데 연속상으로 사용되었던 이산화탄소 대신 프로판으로 사용하여 연속상 변화에 따른 도금 효과를 살펴보았다.

4. 결 과

이산화탄소/니켈도금액 매크로에멀전에서 전해도금을 수행하였고, 이를 기존 도금 방법인 상압에서 도금한 결과와 비교하였다. Fig. 3은 상압($P=0.1$ MPa)과 매크로에멀전($P=10.0$ MPa)에서 도금된 니켈 표면을 600배로 확대한 이미지이다. 이산화탄소가 첨가된 매크로에멀전은 이산화탄소의 부피비가 4 : 6이고, 계면활성제의 농도가 2 wt%였으며, 두 경우 모두 온도는 328.15 K이었고, 양극간의 전압은 2.3 V로 고정하였다.

Fig. 3(a)는 기존 도금방식과 동일한 상압에서 도금된 니켈표면이다. 니켈표면에서는 굵은 핀홀과 피트가 발생하여 도금 상태가 양호하지 않았다. 이 경우는 상압에서 도금이 진행됨에 따라 전해도금시 니켈도금액의 전기분해에 의해서 수소와 산소가 발생하고 특히 도금이 이루어지는 음극의 표면 즉, 구리 표면에서 발생하는 수소가 그대로 체류하여 그 부분에는 도금이 되지 않기 때문에 핀홀과 피트가 발생하여 표면이 고르지 않은 것으로 설명된다. 그러나 Fig. 3(b)를 보면 초임계매크로에멀전 상태에서 도금된 니켈표면은 피트와 핀홀이 거의 발생하지 않았으며 표면이 균일한 것을 볼 수 있었다. 이 경우는 발생한 수소와 연속상으로 사용되는 이산화탄소의 상호용해력과 밀접한 관련이 있다. 이것을 열역학적인 면에서 살펴보면, Fig. 4(a)-(b)에서 보듯이 수소+이산화탄소 혼합물의 임계온도(T_{cm})와 임계압력(P_{cm})은 실험조건($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa) 이하이다. 그러나 기존 방식에 의해 도금을 하면 수소+물의 임계압력



(a)



(b)

Fig. 3. The comparison of the surface of Ni plated on Cu (surf. conc. = 2 wt%, $\times 600$); (a) The surface of Ni plated on Cu in Ni-plating solution; $T=328.15$ K, $P=0.1$ MPa, (b) The surface of Ni plated on Cu in CO_2 +Ni-plating solution macroemulsion; $T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa.

은 전조성에 걸쳐 실험압력($P=0.1$ MPa)보다 높고 임계온도는 수소가 0.3259 mole fraction이 넘을 경우에만 실험온도($T=328.15$ K)가 혼합물의 임계온도 이상이 된다. 그러나 실제로 실험 조건에서 발생하는 수소의 양은 이 조성보다 낮은 조성을 나타내기 때문에 실험온도는 임계점 보다 낮아서 혼합물이 단일상이 아닌 두 상으로 거동하게 되어 용해력 상승을 기대하기는 어렵다. 그러나 수소+이산화탄소 혼합물은 임계온도와 임계압력이 실험조건보다 낮아서 혼합물의 조성비와 관계없이 전 조성에 걸쳐서 단일상을 이루게 되므로 상호용해력이 급상승한다고 할 수 있다. 그래서 수소에 대한 초임계이산화탄소의 용해력으로 인해 도금상태가 매우 양호해지는 것을 알 수 있었다.

다음은 계면활성제의 농도가 도금에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 계면활성제의 농도를 2, 4, 7 wt%로 변화시켜가면서 시간에 따른 전류량과 구리 표면에 도금되는 니켈의 양을 살펴보았다. 도금액과 이산화탄소의 부피비를 3 : 7로 하고, 실험온도는 328.15 K, 압력은 10.0 MPa 상태에서 매크로에멀전을 형성시켰으며 전압은 2.3 V로 유지하였다.

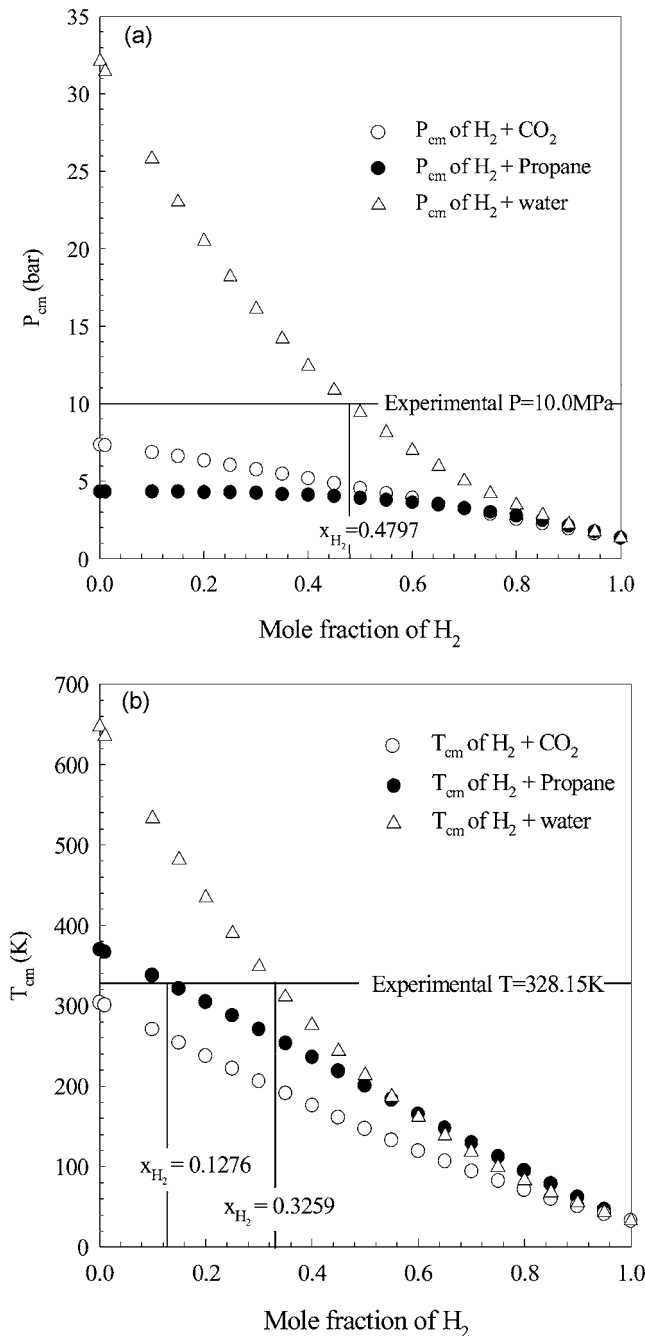


Fig. 4. Critical pressure and temperature of H₂+CO₂, H₂+propane, and H₂+water mixtures; (a) Critical pressure (P_{cm}) of H₂+CO₂, H₂+propane, and H₂+water mixtures, (b) Critical temperature (T_{cm}) of H₂+CO₂, H₂+propane, and H₂+water mixtures.

Fig. 5는 계면활성제의 농도와 시간에 따른 전류의 세기이다. 결과에 의하면 계면활성제의 농도가 점점 높아질수록 흐르는 전류가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 계면활성제의 농도가 높아지면 에멀전의 점성이 커져서 유체의 유동이 점차 느려지게 되어 에멀전 내에 녹아있는 니켈이온의 이동속도가 느려져서 전류가 낮아지는 것으로 보인다. 그리고 전해반응이 일어날 때 도금 시간에 따른 전류의 변화를 살펴보면 도금이 진행될수록 전류가 점점 더 잘 흐르는 것을 볼 수 있었다. 이것은 전해도금이 진행되면 전해액내의 금속이온은 음극판 위에서 금속으로 환원되기 시작하는데, 그 양은 시간에

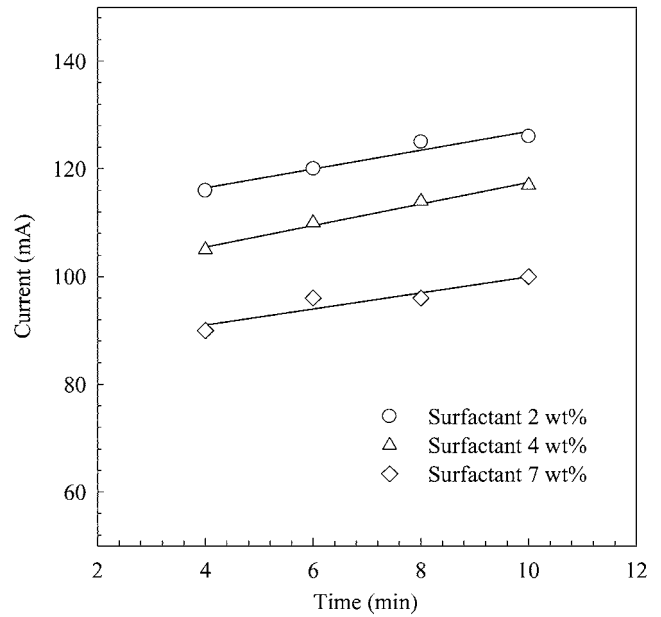


Fig. 5. The current passed with time in the various concentration of surfactant (2, 4, and 7 wt%) ($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa).

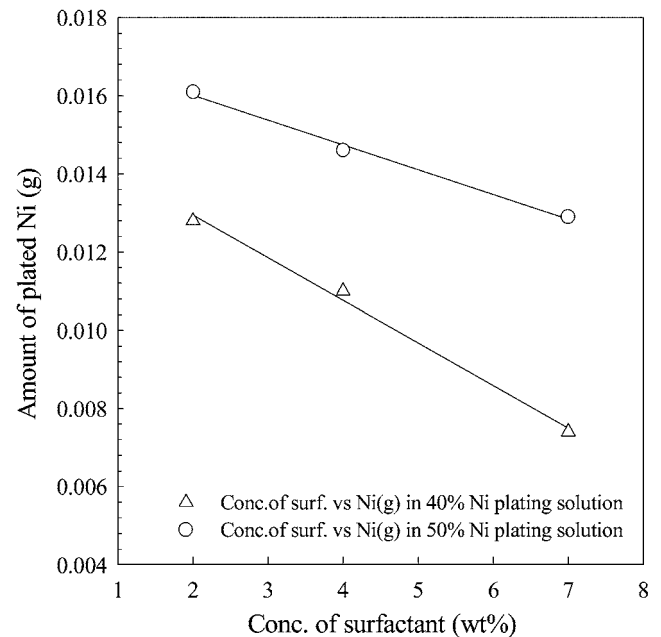


Fig. 6. The amount of Ni plated with the various concentration of surfactant (2, 4, and 7 wt%) ($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa).

따라 점차적으로 증가하다가 일정시간이 경과하면 더 이상 증가하지 않게 된다. 이 실험의 경우는 도금시간 내에서 니켈이온이 환원되는 양이 계속 증가하여 전류도 시간에 따라서 잘 흐르는 것으로 보인다.

Fig. 6은 도금액과 이산화탄소의 부피가 4 : 6과 5 : 5 일 때 계면활성제의 농도에 따라 도금된 니켈의 양을 보여준다. 도금액이 40% 일 때보다 50%일 때 도금된 니켈의 양이 많았으며 계면활성제의 농도가 높아짐에 따라 도금되는 니켈의 양이 줄어드는 것을 볼 수 있었다. Fig. 5에서도 알 수 있듯이 계면활성제의 농도가 높아질수록 산화-환원되는 니켈량이 적어지기 때문이다. 그러므로 계면활성제의 양은 매크로에멀전을 형성시킬 수 있는 범위 내에서 최소량을

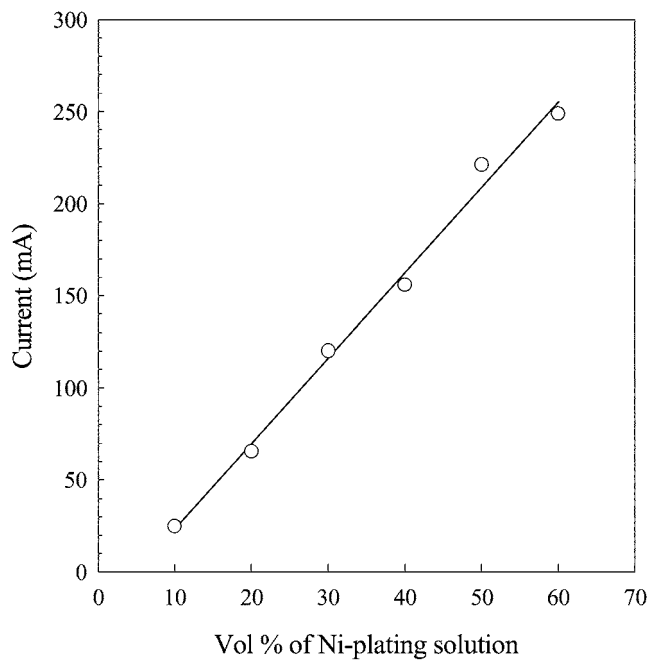


Fig. 7. The average current passed with the volume of Ni-plating solution ($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa, surfactant conc.=2 wt%).

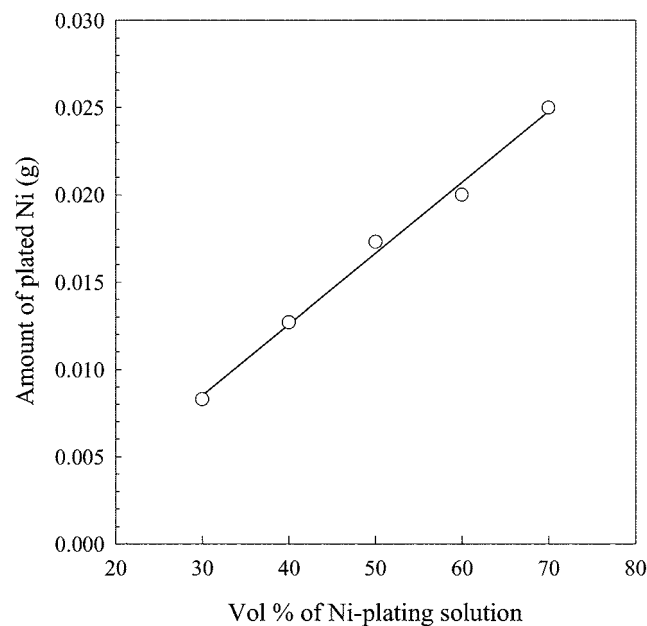


Fig. 8. The amount of Ni plated with the volume of Ni-plating solution ($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa, surfactant conc.=2 wt%).

사용하는 것이 유리할 것으로 생각된다.

Fig. 7-8은 니켈도금액과 이산화탄소의 부피비에 따른 도금 결과를 나타내었다. 온도는 328.15 K, 압력은 10.0 MPa, 계면활성제의 농도가 2 wt%일 때 매크로에멀전을 형성시켰으며 전압은 2.3 V로 고정하였다. Fig. 7은 도금조내에서 도금액의 부피를 10 vol%-70 vol%로 변화시킬 때 통전되는 전류 세기의 평균값을 나타낸다. 그림에서 보는 것처럼 도금액의 부피가 점차 증가할수록 통전 효과가 증대되었고, 이에 따라 저항이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 Bruggeman 식을 통해서 알 수 있듯이 도금액의 양이 많을수록 흐르는 상대전기전도도가 커지기 때문이다. 그러므로 Fig. 8에서 보는 것

화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

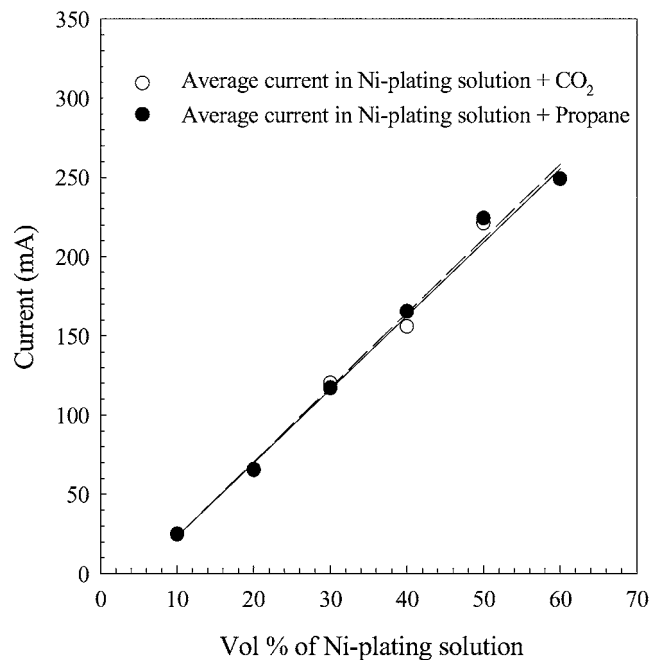


Fig. 9. The current passed with the volume of Ni-plating solution in Ni-plating solution+CO₂, and Ni-plating solution+propane macroemulsion ($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa, surfactant conc.=2 wt%).

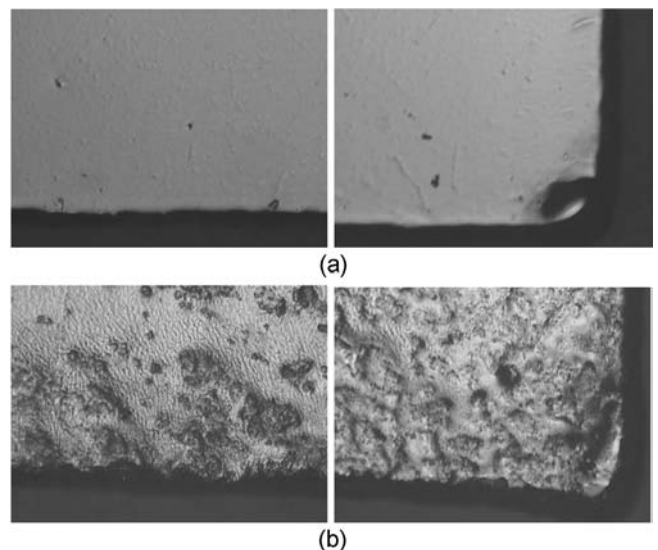


Fig. 10. The surface of Ni plated on Cu in Ni-plating solution+CO₂, and Ni-plating solution+propane macroemulsion; (a) The surface of Ni on Cu plated in Ni-plating solution+propane macroemulsion, (b) The surface of Ni on Cu plated in Ni-plating solution+propane macroemulsion ($T=328.15$ K, $P=10.0$ MPa, surfactant conc.=2 wt%).

처럼 도금액의 부피가 커질수록 도금되는 니켈의 양이 증가하였다.

Fig. 9-10은 연속상으로서 프로판과 이산화탄소를 사용했을 때, 흐르는 전류와 도금된 니켈표면을 비교한 결과이다. 실험조건은 위의 경우와 동일하다. Fig. 9는 프로판/니켈 도금액 매크로에멀전에서 니켈도금액과 이산화탄소와 프로판의 부피비에 따른 평균 전류 세기를 나타내었고, 이를 동일한 조건의 이산화탄소/니켈 도금액 매크로에멀전에서 측정된 결과와 비교하였다. 그림에서 보는 것처럼 도금액의 부피가 증가할수록 흐르는 전류가 증가하였으며 프로판이

사용되었을 때의 전류세기는 이산화탄소가 사용되었을 때와 거의 같았다. 전기적인 측면만을 고려해 보면, 이 두 연속상은 도금과정에서 전류의 흐름에는 동일한 효과를 나타내었다. 그러나 니켈표면의 균일성에서는 다른 결과를 보였다. Fig. 10은 연속상이 이산화탄소와 프로판일 때의 매크로에멀전에서 도금된 니켈표면을 600배로 확대한 이미지이다. Fig. 10(a)는 이산화탄소를 연속상으로 사용한 경우의 도금된 니켈표면이고, Fig. 10(b)는 프로판을 연속상으로 사용한 경우의 도금된 니켈표면이다. Fig. 10(a)를 보면 앞서 설명한 대로 도금을 할 때 발생된 수소가 이산화탄소에 용해되어 니켈표면이 균일하게 되었으나 프로판이 연속상으로 사용되었을 때에는 Fig. 10(b)에서 보는 것처럼 불균일한 표면을 나타내었다. Fig. 4(a)-(b)를 보면, 수소+이산화탄소 혼합물은 실험조건에서 각각의 조성과 무관하게 단일상을 형성한다. 수소+프로판 혼합물의 경우는 실험압력 ($T=10.0$ MPa)이 두 물질의 임계압력(P_{cm})보다 높지만 발생하는 수소가 0.1276 mole fraction 이하일 때는 실험 온도가 혼합물의 임계점 이하의 조건이 된다. 그러나 수소의 발생량이 그보다는 적어서 실험조건에서 프로판과 수소가 두상을 형성하므로 잔류한 수소는 편호와 피트 형성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 그러나 연속상으로 프로판이 사용될 때 도금표면에 나타나는 이러한 현상은 그 외의 프로판의 영향을 고려해야 할 것이며 이에 대해서는 원인 규명이 더욱 이루어져야 할 것으로 생각한다.

5. 결 론

본 연구에서는 초임계이산화탄소 내에서 계면활성제를 이용하여 도금액을 이산화탄소에 분산시켜서 초임계에멀전에서 전해도금을 수행하였다. 기존 도금법에 의한 도금품질보다 초임계 매크로에멀전에 의한 도금이 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었으며, 계면활성제의 농도, 도금액의 부피 등을 변화시켜 이에 따른 영향을 살펴보았으며 연속상으로 사용되는 이산화탄소 대신에 프로판을 사용하여 이에 따른 도금효과를 살펴보았다. 그 결과, 도금 표면과 도금되는 니켈의 양은 이들 변수와 관련이 있었으며 매크로에멀전에 대해서 연속상으로 이산화탄소와 프로판을 사용해본 결과 이산화탄소를 사용했을 경우 도금의 품질이 양호하였다.

감 사

본 연구는 산자부/에너지관리공단의 에너지 절약기술개발 프로젝트형사업에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사용 기호

x_i, x_j	: liquid mole fraction of component i and j
ϕ_i	: fugacity coefficient of component i
R	: gas constant
T_{ci}, T_{cj}	: critical temperature of component i and j
T_r	: reduced temperature
P_{ci}, P_{cj}	: critical pressure of component i and j
Z_{RAm}	: rackett compressibility factor of mixture
Z_{RAi}	: rackett compressibility factor of component i
V_{ci}, V_{cj}	: critical volume of component i and j

V_m	: molar volume of mixture
V_i^*, V_j^*	: parameters for HBT correlations of component i and j
V_m^*	: parameters for HBT correlations of mixture
$\omega_{SRKi}, \omega_{SRKj}$: parameters for HBT correlations of component i and j
ω_{SRKm}	: parameters for HBT correlations of mixture
k_{ij}	: binary interaction parameter
ϕ	: the volume fraction of the dispersed phase
α	: characteristic factor (=1.5)
σ	: the conductivity of the macroemulsion system
σ_m	: the conductivity of the continuous medium
σ/σ_m	: ratio of the conductivity of the macroemulsion system against the conductivity of the continuous medium

참고문헌

- Yoshida, H., Sone, M., Mizushima, A., Abe, K., Tao, X. T., Ichihara, S. and Miyata, S., "Electroplating of Nanostructured Nickel in Emulsion of Supercritical Carbon Dioxide in Electrolyte Solution," *Chemistry Letters*, 1086-1089(2002).
- Yoshida, H., Sone, M., Mizushima, A., Yan, H., Wakabayashi, H., Abe, K., Tao, X. T., Ichihara, S. and Miyata, S., "Application of Emulsion of Dense Carbon Dioxide in Electroplating Solution with Non-ionic Surfactants for Nickel Electroplating," *Surface of Coating Technology*, **173**, 285-292(2003).
- Park, J. Y., Lee, C. H., Lee, Y. W. and Lim, J. S., "Electroplating of Ni on Cu in Ni-plating Solution/scCO₂ Emulsion," *Proceedings of 1st International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications*, 328-331 (2002).
- Park, J. Y., Lee, C. H., Lee, Y. W. and Lim, J. S., "The Effective Electroplating using Macroemulsion in Supercritical CO₂," *Proceedings of 2nd International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications*, 76-79(2003).
- Clauss, M., "Dielectric Properties of Emulsions and Related Systems," vol.1, first ed., Decker, New York(1983).
- Lee, H. R., "Surface Engineering," Hyung Seoul Publishing, 95-102(1999).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids," fourth edition, McGraw-Hill Company, 89(1986).
- Hankinson, R. W. and Thomson, G. H., "A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and their Mixtures," *AIChE J.*, **25**(4), 653-663(1979).
- Liu, Z. T. and Erkey, C., "Water in Carbon Dioxide Microemulsions with Fluorinated Analogues of AOT," *Langmuir*, **17**(2), 274-277(2000).
- Eastoe, J., Nave, S., Downer, A., Paul, A., Rankin, A., Tribe, K. and Penfold, J., "Adsorption of Ionic Surfactants at the Air-Solution Interface," *Langmuir*, **16**(10), 4511-4518(2000).
- Kim, H. W., Jin, Y. W., Park, K. H., Kim, H. D., Yoon, B. H. and Wai, C. M., "Metal Nanoparticle Synthesis and its Catalytic Organic Reactions in Water-in-CO₂ Microemulsion using Fluorinated AOT," *Proceedings of 1st International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications*, 383-388(2002).