

흑크롬 태양광 선택흡수막 제조용 도금액의 개발 및 전기화학적 고찰

이태규·조서현·최영희·오정무
한국동력자원연구소

An Electrochemical Study on the New Black Chrome Bath Solution for the Electrodeposited Solar Selective Surface

Tai-Kyu Lee · Suh-Hyun Cho · Young-Hi Chea · P. Chung-Moo Auh

Korea Institute of Energy & Resources

요 약

태양에너지 이용시스템 개발에 있어서 태양열을 효율적으로 이용하기 위한 태양광의 선택흡수막의 제조시 가장 중요한 것이 선택흡수막의 파장별 광학적 특성이다. 이러한 광학적 특성은 전기도금액의 조성에 따라 달라지고 전기도금 방법의 선택 및 도금조건에 따라 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 미국에서 개발되고 가장 널리 사용되는 ChromOnyx 도금액을 근거로 새로이 Chromic acid-Propionic acid 흑크롬 도금액을 제조하였으며 액을 구성하고 있는 성분별 전기화학적 역할을 고찰하였다.

실제 전기도금법에 의해 제작된 흑크롬 선택 흡수막의 광학적특성에 관한 연구는 다시 상세히 다루어 발표할 예정이다.

ABSTRACT

The electrochemical approach to the characteristics of black chrome solar selective coatings has been reviewed. Based on the formula of the ChromOnyx bath solution manufactured by Harshaw Company, the chromic acid-propionic acid bath solutions have been prepared by KIER. Comprehensive review of the black chrome electrodeposition mechanism also has been performed on the role played by constituents in the bath solution during electrodeposition. The optical properties such as absorption and emittance of electrodeposited black chrome coatings obtained from the new formula and their surface analysis will be reported in detail.

1. 서 론

평판형 집열판이나 집광형 태양열 이용 시스템에서 태양광의 효율적인 열변환은 중요한 연구 대상이다. 열변환 효율이 좋은 집열판을 제작하기 위해서는 금속류의 기판위에 광학적 특성이 우수한 파장별 선택 흡수막의 피복을 필요로 한다.

이에 Tabor¹⁾에 의해 연구가 시작된 이래 다양한 흡수막 제조 및 표면분석에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다.

고성능의 선택 흡수막은 우수한 광학적 특성을 소유하여야 하기 때문에 $0.2\mu\text{m}$ 에서 $2\mu\text{m}$ 의 태양광 파장영역에서는 높은 흡수율($\alpha > 0.95$)을 가져야하고, 반면에 파장이 $2\mu\text{m}$ 보다 큰 영역에서는 복사현상이 지배적이기 때문에 낮은 복사율($\epsilon < 0.2$)을 지녀야 한다. 따라서 일반적으로 제조된 선택 흡수막의 광학적 특성을 흡수율과 복사율의 비인 α/ϵ 으로 나타내는데 이상적인 선택 흡수막의 경우 이 비율이 약 10 정도를 지녀야 한다.

이러한 광학적 특성이 우수한 선택 흡수막은 제조된 직후 높은 흡수율 및 낮은 복사율을 지녀야 할 뿐 아니라 각 작동온도에서 오랜기간 동안 사용한 후에도 특성의 변화가 작아야 하고 열적변환에 의한 성질의 퇴화가 적고 안정된 것이어야 한다.

흑색 선택 흡수막을 금속 기판위에 제조하는 방법들은 다양하지만, 널리 사용되어 온 방법중의 하나가 비교적 비용이 적게드는 전기도금에 의하여 흑색 박막을 형성시키는 공정이다. 또한, 흑색 박막제조를 위한 박막형성 재료와 함께 적용 기판의 종류도 다양하다. 박막재료를 살펴 보면 많이 연구되어온 것들로 Cobalt, Nickel 그리고 Chrome등이 있는데, 다른것들에 비하여 열적 안정성이 우수한 흑크롬의 전기도금에 관한 연구가 많이 수행되어 왔다. 금속기판은 Copper, Nickel, Stainless Steel, Aluminum등을 사용할 수 있는데 맨금속의 복사율이 낮을수록 장파장에서 복사율이 낮은 흑크롬막을 얻을 수 있다.

전기도금을 이용한 광학적 특성이 우수하고

열적 안정성이 좋은 흑크롬 선택 흡수막을 제조하기 위해서는 여러가지 영향인자들을 조사하여야 한다. 주요 영향인자들은 도금액의 조성, 전류밀도, 도금액 온도, 도금시간 등을 들 수 있는데 도금공정의 개발을 위하여 가장 중요하고, 가장 먼저 결정해야할 것이 도금액의 제조이고 액의 구성성분별 역할 및 조성의 분석이다.

광학적 특성과 열적 안정성이 우수한 흑크롬 도금공정 개발연구의 초기단계로 여러종류의 도금액을 근거로 하여 새로운 도금액을 개발하였다. 따라서 본고에서는 새로운 흑크롬 도금액을 기초로 용액의 화학적 및 전기화학적 특성을 규명하기 위한 이론적 접근을 일차적으로 수행하였다.

2. 흑크롬 도금액 분석

금속 기판위에 전기도금법을 이용하여 흑크롬 선택 흡수막을 형성시키기 위해서, 본 연구에서는 지금까지 개발된 도금액을 근거로 새로운 조성의 액을 개발하였다. 새로이 개발된 도금액은 도금후 생성된 선택 흡수막의 광학적 특성이 실제로 태양에너지 이용 시스템에 적용될 수 있어야 한다. 그러므로 최적의 도금액을 개발하기 위해서는 도금액을 구성하고 있는 화학물질들이 화학적으로나 전기 화학적으로 용액내에서 도금과정중에 어떠한 역할을 수행하는가를 분석하는 것이 중요하다. 일반적으로 지금까지 개발된 흑크롬 도금액은 Chromic acid (CrO_3)와 첨가제들로 구성되는데 여기서는 새로운 도금액의 주요성분으로 CrO_3 와 Propionic acid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) 및 그의 첨가제를 용해시킨 혼합용액을 중심으로 분석하였다. 따라서 각 화학반응물을 용해시킨 후 이온과 용매 및 이온과 이온간의 상관현상을 화학적 해석과 전기 화학적해석을 통하여 이론적으로 고찰하였다.

그러나 아직까지 확실한 이론해석이 규명되어 있지 않기 때문에 소위 "Thought Experiment" 개념에서 이를 수행하였다.

2.1 도금액 구성성분

앞에서 기술한 바와 같이 새로이 만들어진 흑크롬 도금액은 다음과 같은 성분들이 용해되어 있음을 가정할 수 있다.

- (1) CrO₃ 수용액에서 형성된 Crⁿ⁺ (n=1~6) 이온들의 착화합물
- (2) 도금액에서 촉매적 역할을 하는 Propionic acid의 음이온과 양이온
- (3) 경우에 따라서 용해시키는 제2의 첨가제
- (4) 반응생성물
- (5) 불순물 이온

흑크롬 도금에서 필수적으로 도금액에 용해되어 있어야 하는 이온이 Cr⁶⁺와 Cr³⁺로서 기판위에 Cr₂O₃와 금속 Cr의 복합막을 형성하는데 중요한 역할을 하기 때문이다. 전기도금 공정에서 양극으로는 납 또는 납·안티몬의 합금을 주로사용하는데 CrO₃수용액에서 PbO막을 형성하여 Cr³⁺를 Cr⁶⁺로 산화시키고 산소를 발생시킨다. 또한 PbO막은 납의 용해를 억제시키는 역할도 한다. 반면에 대상금속 기판은 음극으로 사용되어 Cr⁶⁺가 Cr³⁺로 환원되면서 Cr₂O₃의 형태로 크롬금속과 함께 흑색의 도금막을 형성시키면서 수소를 발생시킨다. 이러한 반응과정에서 막형성을 돕거나 향상시키기 위해 첨가제들을 사용하는데 이 중 촉매제라는 개념하에 Propionic acid를 용해시켰다. 이 Propionic acid는 물에 용해시키면 촉매 라디칼을 생성하는데 일반적으로 Cr³⁺이온과 강력하게 배위 화합물을 생성하려는 경향을 가지기 때문에 도금에 많은 영향을 끼치게 된다.

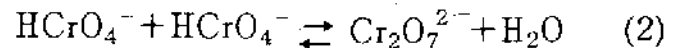
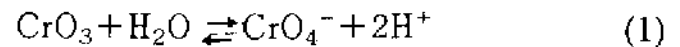
이러한 촉매역할을 하는 첨가제 외에 흑크롬 도금과정에 나쁜 영향을 미치는 Sulfate이온 같은 불순물 처리를 위하여는 BaCO₃, Ba(Ac)₂ 등을 제2의 첨가제로 용해시키기도 한다. 또한 도금막 표면의 균일성을 향상시키기 위하여 계면활성제 같은 또 다른 첨가제들을 도금액에 용해시킬 수 있다.

2.2 Crⁿ⁺ 이온들의 화학적 역할

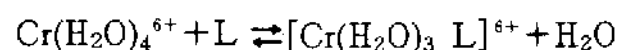
본건과 같은 연구를 위하여 개발된 흑크롬

도금액은 Chromic acid와 함께 Propionic acid가 촉매제 역할을 위하여 첨가되기 때문에 도금액은 PH=0.1~0.15 정도의 강한 산성을 띠게 된다. 이러한 산성의 용액내에서 Cr⁶⁺와 불안정하여 산화하려는 경향이 높은 Cr⁵⁺, Cr⁴⁺, Cr³⁺들이 서로 착화물들을 형성하여 복잡한 양상을 나타낸다. 이와같은 다양한 전자가의 크롬이온들은 도금액 제조시 필수성분인 CrO₃를 용해함으로써 용액내에 존재하게 된다. CrO₃를 용해할 때 물과 급격한 발열반응을 일으키는 까닭은 많은 양의 salt가 이온화되기 때문이다.

다음의 반응식 (1)의 과정을 통해 산성용액에서 생성된 CrO₄²⁻는 다시 양성자 첨가반응으로 인하여 HCrO₄⁻와 H₂CrO₄를 생성하고 HCrO₄⁻는 Cr₂O₇²⁻를 생성하는 반응식 (2)와 같은 에스테르 반응을 하게 된다.



반응식(2)의 경우 통상적으로 평형상수 K값이 약 0.435×10^2 이기 때문에 HCrO₄⁻의 농도가 10^{-3} mole/l 보다 높으면 Cr₂O₇²⁻의 농도가 반응 평형상수에 큰 영향을 미치게 된다. 이는 도금액내에서 크롬이온이 단순히 Cr⁶⁺이온으로서나 용매화된 이온으로서 간주되는 것이 아니라 착화리간드와 결합되는 이온으로 고려되어야 함을 보여준다. 그러므로 배위수가 4인 Cr⁶⁺이온은 물분자와 착이온 Cr(H₂O)₄⁶⁺을 형성하고 리간드인 Propionic acid와 다시 배위화합물을 만든다. 즉 Cr⁶⁺이온과 리간드는 리간드에 의해 공급되는 전자들로 공유결합으로 결합된다. 실제로 착화는 Cr⁶⁺이온을 둘러싸고 있는 하나 또는 그이상의 물분자의 리간드 치환을 포함하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 L은 Propionic acid 리간드이다. 이렇게 배위화합물은 단순한 염용액으로부터 얻는 도금보다 질을 향상시키기 위하여 널리 사용된

다. 크롬도금액에서의 착화현상은 다른 종류의 도금액 경우보다 훨씬 복잡하다. 이는 Propionic acid의 음이온 착화 리간드를 함유하고 있는 용액에서만 가능한 다양한 전자의 크롬 이온들이 존재하기 때문이다. 이 이온들 중에서 Cr^{3+} 와 Cr^{4+} 들은 Cr^{6+} 가 Cr^{3+} 로 환원되는 과정에서 일시적으로 존재하는 불안정한 상태의 이온들로서 도금액에 Ba^{2+} 이온들이 용해되어 있으면 Ba_2CrO_4 로 침전되고 도금반응에는 영향을 주지 않는다. Cr^{3+} 는 크롬 도금액에서 Cr^{6+} 와 함께 필수적인 중요한 이온으로 전기도금이 실시되는 동안에 음극의 기판에서 지속적으로 생성된다. 그리고 음극에서 흑크롬 박막이 형성되는 동안 pH가 증가함과 동시에 Cr^{6+} 의 농도는 현저히 감소하게 된다. 이러한 경향 때문에 도금액에서 Cr^{6+} 의 적정농도의 유지가 필요하다. Cr^{3+} 이온들이 도금과정에서 어떠한 직접적인 역할을 하는지는 아직도 모호하지만 비교적 치환성이 낮은 착화물을 형성하려는 경향이 강하여 반응이 오랜시간 계속되고 반응속도가 느려서 도금액의 퇴화에도 장시간을 요한다. 이와함께 또 하나의 주요역할은 음극의 기판 표면에 박막을 형성시킨다는 것이다.

Cr^{2+} 는 크롬 도금액에서 쉽게 산화되기 때문에 용액에 쉽사리 존재하지 않는다. 그러나 주변의 산화환경이 낮을 때는 음극의 막에 존재할 수 있어서 Cr^{6+} 의 전기 화학적 환원을 야기시킬 수 있다는 이론도 있다²⁾. 더우기 acetate기와 불용성 화합물을 형성하거나 Cr^{3+} 의 착화물 형성을 지원해 주는 역할을 한다.

2.3 촉매제(Propionic acid)의 역할

CrO_3 용액에 금속 기판을 담그면 바로 표면에 이온 및 전자 전도도가 극히 낮은 음극막이 형성되어 금속류는 부동태화된다. 그러나 Wein-er는 적절한 촉매제가 첨가된 용액에서 금속류의 음극 분극화는 이들 금속기판의 급격한 동태화를 야기시키고 용액과 화학반응을 하여 불용성 chromate를 생성하고 chromic acid의 강한 환원력을 준다고 하였다³⁾. 이러한 현상들은 순수한 화학반응이고 전기화학반응에 의한

것이 아니다. 그러므로 이러한 반응들은 CrO_3 용액의 촉매이온의 농도에 의하여 영향을 받기 때문에 적정농도의 선정이 아주 중요하다. 왜냐하면 Propionic acid같은 촉매제가 용액내에 존재하지 않을 때는 금속 기판은 분극화(Polarization)시켜도 부동태(Passivation)상태를 그대로 유지하고, 과량이 용해되어 있을 때는 오히려 기판의 동태화를 방해하기 때문이다.

흑크롬 전기도금의 메카니즘은 촉매제의 이온들이 착화물 이온들을 음극막을 통하여 음극의 기판에 도달시켜 주는 역할에 크게 달려있다. 크롬의 전기도금은 음극막에 형성된 반응물을 통하여 이루어지는 것이 직접 전해질에 존재하고 있는 이온들에 의해 발생하는 것이 아니기 때문이다. 따라서 음극막의 적정두께를 유지할 수 있도록 Cr^{3+} 의 농도 또한 잘 조절되어야 한다.

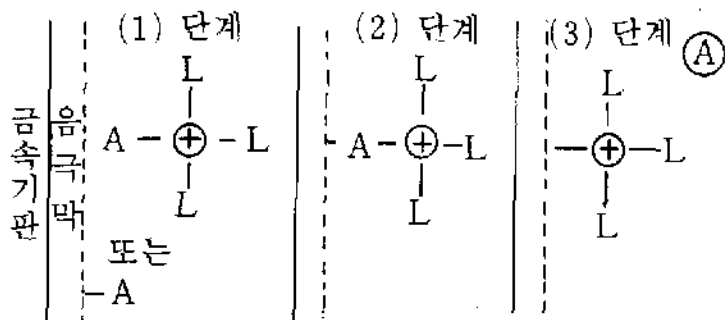
이러한 이유에서 순수한 CrO_3 용액만으로는 흑크롬 도금막의 형성은 촉매제의 역할이 없이는 불가능하다. Acetic acid, Fluosilic acid, Fluoboric acid 등이 크롬 도금액에 촉매제로써 널리 사용되어 왔는데, 본 연구에서는 아직까지 큰 주목을 받지 못해왔던 유기산인 Propionic acid를 사용하여 그외의 첨가제의 사용을 가능한 억제시켰다.

이 Propionic acid는 다른 산류의 역할과 마찬가지로 용액내에서 Cr^{6+} 이온들을 음극에 접근시키는 다리역할을 하며 급격하게 음극의 표면으로 Cr^{6+} 가 이동하는 것을 막아준다.

Acetate 라디칼기를 갖는 Propionic acid 같은 촉매는, F⁻기를 갖는 촉매보다 크고 용액내에서 서서히 이동하기 때문에 도금 메카니즘이 달라진다. 즉 Propionic acid의 acetate 라디칼기는 F⁻기와 비교하여 크고 운동성이 덜 활발하여 음극막에 잘 트랩되고 도금막의 석출이 잘 되도록 보조한다. 그러므로 촉매의 라디칼 종류에 따라 배위경향, 다리역할의 경향, 전자 이동성 등이 다르기 때문에 도금 메카니즘이 역시 다르다. 그러나 앞서 기술한 바와같이 촉매제의 도금반응에 대한 기본 역할은 동일하여 각 촉매제의 음이온은 직접적으로 도금반응에

는 참여하지는 않으나 도금막의 형성과정에는 영향을 준다.

이러한 다리역할 및 반응과정과 막의 형성과정을 도식화하여 고찰하면 다음과 같다.



[그림 1] 흑크롬의 전착과정

그림1의 (1)단계에서는 Propionic acid의 음이온은 용액내에서 $Cr(H_2O)_4^{+6}$ 같은 착화합물의 양이온 용매화층을 치환하거나 음극막에 형성된 착화합물의 배위층을 치환시킨다. 이와같은 치환반응은 착화합물의 트란스리간드의 치환성을 높혀주거나, 근접해 있는 착이온들 또는 착이온들과 음극막간에 강력한 다리역할을 할 수 있는 여지를 제공하여 줌으로써 착화합물의 활동도를 증가시킨다. 그리고 (2)단계에서는 그림에서 보는 바와같이 용액의 양이온들과 음극막간에 다리역할을 하고, 다음 단계에서 촉매 음이온은 곧바로 다리 리간드의 반발력에 의하여 음극막으로 부터 떨어져 나간다. ((3)단계) 이 후 나머지 착화물은 음극막과 가교결합을 하고 양이온을 음극막에 결합시킨다. 이 음극막에서는 pH가 높고, 극도의 기전력과 농도구배를 지니고 있어서 환원력이 강하여 도금이 이루어지게 된다.

Propionic acid의 음이온과 용액의 크롬이온들간의 배위력때문에 때로는 도금과정동안 모든 착이온 결합이 수화배위로 부터 금속의 공명결합으로 변환되지 않을 수 있다. 따라서 Propionic acid의 적정량이 전기도금에 아주 중요하다. 이러한 현상들은 음극막이 가장 두꺼운 곳에서 일어날 수 있다. 왜냐하면 이러한 지역에서는 막의 전도상수에 의해서, 그리고 음극막이 비교적 얇은 곳에서 핵생성 증식으로 인하여 전자의 이동이 제한을 받기 때문이다. 이렇게 전자의 이동이 적게되면 다리결합된 착이온들

이 부분산화상태로 방치 된다. 그러므로 앞서 밝힌 바와 같이 음극막의 두께유지도 촉매제 역할을 개선시키는 것에 큰 영향을 준다.

이와같이 Propionic acid의 음이온은 도금반응에는 직접 참여하지는 않지만 도금막의 형성에는 음이온이 음극상에 강력하게 흡착된다면 지대한 역할을 한다.

지금까지의 전기도금에서의 촉매의 역할을 요약하면 다음과 같다.

(1) 산라디칼을 음극막내에 Cr^{3+} 이온들을 치환시키고 박막의 성장을 억제시킨다

(2) 산라디칼은 (1)의 작용을 하여 용액의 이온들이 전도될 수 있도록 통로를 열어주는 역할을 한다.

(3) 산라디칼들은 용액내의 크롬이온들의 용매층을 치환하여 착화물을 형성한다. 이 착화물은 음극막에 도달되어 표면에서 환원된다.

(4) (3)에 의해 형성된 새로운 리간드들은 음극막과 용액내의 착화물간에 다리역할을 하여 용액의 착화물을 음극의 기판에 오랜동안 머물게 하여 충분한 환원반응을 거쳐 도금막을 형성시킨다.

3. 결 론

CrO_3 용액과 Propionic acid를 중점으로 촉매제가 도금반응에 미치는 역할을 고찰하였다. 흑크롬 선택 흡수막의 생성에 대한 메카니즘을 최종적으로 요약하면 다음과 같이 제시할 수 있다.

(1) Cr^{6+} 는 용액내에서 필연적으로 $Cr_2O_7^{2-}$ 와 이것의 유도 착화물로서 존재한다.

(2) Cr^{3+} 역시 도금액의 필수성분이고 빠른 속도로 비교적 안정한 착화물을 형성하고, 시간이 흐름에 따라 중합반응이 진행되어 불활성물이 된다.

(3) Acid라디칼기를 갖는 촉매제들은 도금공정에 필요하여 이 음이온들은 크롬수화착화리간드와 경쟁한다.

(4) 이들 음이온들은 물착화물의 리간드트란스를 음이온리간드로의 치환시키는 경향을 높힘으로써 수화착화물의 활동도를 향상시킨다.

(5) 음극기판의 금속들은 도금액에 잠겼을 때 음극막을 형성하여 부동태화 된다. 이 부동태화의 제거는 외부회로에서 전류를 보냄으로써 성취시킬 수 있다.

(6) 흑크롬 도금액은 높은 산화경향을 지니고 있지만 음극막에서의 조건은 환원된 화합물에 유리하다.

이와같은 메카니즘의 해석으로 부터 최적의 도금공정을 개발하기 위해서는 CrO_3 의 첨가량 및 최적의 촉매제의 양이 결정되어야 한다. 본 연구에서 새로 만든 Chromic acid-Propionic acid 흑크롬 도금액은 지금까지의 이론적 해석을 근거로 구성되었으며, 실제로 Hull cell을 이용한 실험을 통하여 각 용질의 적정량과 전류밀도를 일차로 선정하였다. 전기도금은 기존의 직류도금법의 이용과 함께 새로이 pulse 도금법을 활용하여 시행하였는데 직류도금에서는 gray도금막이 관찰된 반면에 pulse도금은 흑색 크롬막을 형성시켰다.

실제의 선택 흡수막의 제조를 위한 실험과 광학적 특성치의 측정 및 표면분석에 대한 상세한 결과는 후에 발표할 예정이다.

후기 :이 연구는 과학기술처의 지원하에 수행된 과제의 일부임.

참고 문헌

1. Tabor, H., Bull. Council. of Israel, 5A, 119(1956)
2. Moon, K.A. and Levy, C., J. Electrochem. Soc., 109, 301(1962)
3. Weiner, R., Metal Finishing, 46(March, 1966)
4. Driver, P.M, Solar Energy, 19, 301(1977)
5. Fitz, J.S. and Schenk, G.H., Jr., "Quantitative Analytical Chemistry," Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1966
6. Harding, G.L., Thin Solid Films, 38, 109(1976)
7. Sheno, B.A and Gowri, S., Metal Finishing, 62, 66(1964)
8. Lowenheim, F.A., "Modern Electroplating," John Wiley & Sons, Inc., 1974
9. Bockris, J. O'M., and Reddy, A.K.N., "Modern Electrochemistry," vol. 1, Plenum Press, N.Y., 1970
10. Bockris, J.O'M. and Reddy, A.K.N., "Modern ElectroChemistry," vol. 2, Plenum Press, N.Y., 1970
11. Moore, W.J., "Physical Chemistry," Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1972