

니켈의 부동화에 관한 전기화학적 및 광학적 연구

金東辰* · 白雲基†

서강대학교 이공대학 화학과

(1982. 7. 14 접수)

Electrochemical and Optical Studies on the Passivation of Nickel

Dong Jin Kim* and Woon-kie Paik†

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received July, 14, 1982)

요약. 염기성 용액에서 니켈표면에 생성되는 양극 산화막의 성질과 그 생성 메카니즘을 알아보기 위하여 반사율 측정과 타원편광 반사법 측정을 동시에 하는 실험방법을 이용하였다. 과도적 변화의 측정을 위하여 파라데이 효과에 의한 평면편광의 변조를 이용하여 타원편광 반사계를 자동화하였다. 높은 순도의 다결정성 니켈을 연마한 후 환원전위에서 부동화전위로 전위를 갑작스럽게 변화시켜 전기화학적으로 부동화를 유도하면서 생성되는 표면막의 반사율 (r)과 타원편광 반사법 파라미터들 (Δ, Ψ)의 변화를 자동화타원편광 반사계를 사용하여 기록하였다. 생성된 표면막의 광학상수들 n, k 와 두께 τ 를 결정하기 위해서 컴퓨터로 세가지 광학 측정치들 포함하는 세개의 연립방정식을 풀었다. 이러한 계산값들의 크기와 그 값들이 pH와 시간에 따라 변하는 모습을 살펴 본 결과, 니켈의 부동화는 15 Å 미만의 얇은 표면막으로도 효과적으로 이루어질 수 있으며, 이 부동화막은 작은 흡광계수를 갖고 있는 것으로 보인다. 또한, pH가 클수록 부동화상태에 빨리 도달하며 생성된 부동화막의 구조도 더욱 치밀해지는 것으로 보인다. 실험 결과들은 부동화막의 조성은 부동화가 이루어지는 초기에는 Ni(OH)₂에 가까우나 시간이 경과함에 따라 부분적으로 탈수되어 NiO로 변한다는 추정과 부합한다.

ABSTRACT. The technique of combined-measurement of reflectance and ellipsometric parameters was used for studying the anodic film formed on nickel surface in basic solutions. An ellipsometer was automated for transient measurements by way of modulating the plane-polarized light with the Faraday effect. Surface film was formed electrochemically by applying a potential step from the reduction potential range to the passivation range on a polished, high-purity, polycrystalline nickel specimen. From that instant, the changes in the reflectance (r) and the ellipsometric parameters (Δ, Ψ) of the surface film were recorded by the automatic ellipsometer. Three exact simultaneous equations including these optical signals, Δ, Ψ and r were solved numerically with a computer in order to determine the optical properties, n, k , and the thickness, τ , of the surface film. From the computed results which showed dependence on pH and time, it was found that passivation of nickel can be effectively attained by surface film thinner than 15 Å and this passivation film has a small optical absorption coefficient. It seemed that a high pH environment

* Present address: Applied Chemistry Research Department, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

enhances the rate of passivation and is favorable for a denser structure of the surface film. The experimental evidence is in accordance with the hypothesis that the composition of the passive film can be approximated by $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in the early stage of passivation and that as time passes the composition changes partially toward that of NiO through dehydration.

서 론

금속이 수용액 속에서 양극산화반응에 의해서 부동화될 때 생성되는 표면막의 성질 및 그 메카니즘에 대해 많은 사람들이 관심을 갖고 연구해 왔다. 그리하여 여러 전기화학적인 방법과 분광학적인 방법, 그리고 타원편광 반사법등과 같은 방법들이 이용되어 왔다. 이중 타원편광 반사법은 광학적으로 투과가 가능한 거의 대부분의 계에 대하여 표면의 성질을 변화시킬지도 모르는 외부의 환경(예를들면 공기, 열, 전자의 접촉등)에 시료를 노출시키지 않고 전해질 용액속에 있는채로 비파괴적인 측정이 가능하다는 점에서 전기화학적인 계에서 특히 유용한 방법으로 사용되어 왔다.

많은 경우 상온에서의 부동화는 금속 표면과 전해질 용액 사이에서 일어나는 전극 반응이므로 본 연구에서는 금속이 부동화될 때 생성되는 표면막에 대해서 조사하기 위하여 수용액과 접촉된 금속 표면을 연구의 대상으로 하였다. 금속은 하나의 전극으로 작용하도록 하고 여기에 전기화학적으로 부동화를 유도하여 반사율 측정을 병행한 타원편광 반사법 측정을 하였다.

반사율 측정을 타원편광 반사법과 병행하는 방법은 1971년 백운기 및 Bockris¹에 의해서 시도된 이래 여러가지 금속의 표면 반응을 연구하는데 사용한 예가 이미 보고 되었다²⁻⁸. 이 방법에 의하면, 표면막의 두께 τ 와 그의 광학상수 $\bar{n} = n - ik$ 의 실수부분 n 및 허수부분 k 를 구할 수 있다.

본 연구에서는 금속으로는 순수한 니켈을 선정하여 비교적 연구된 예가 적은 염기성 용액속에서 실험하였다.

Bockris, Reddy, Rao⁹등은 pH 3.15인 산성 황산염 용액속에서 니켈에 대한 타원편광 반사법 측정으로부터 니켈의 부동화는 $\bar{n} = 4.0$, $\tau =$

60 Å인 예비부동화막 (prepassive film)이 $\bar{n} = 3.6 - 0.5i$ (파장 $\lambda = 5461 \text{ Å}$)이며 60 Å 이상의 두께를 갖는 반도체 산화막으로 전환되면서 일어난다고 설명하였다. Sato와 Kudo¹⁰는 pH 8.42인 붕산염 원충용액속에서 일어나는 니켈의 양극산화반응에 대한 연구로 부터, 생성된 산화막이 $\bar{n} = 2.7 - 0.25i$ (파장 $\lambda = 5461 \text{ Å}$)의 광학상수를 가지며 표면막의 두께는 부동화 영역내에서 걸어준 전위가 증가함에 따라 4 Å에서 13 Å까지 직선적으로 증가한다고 설명하였다. Chernykh와 Yakovleva^{11,12}는 Bockris등과 유사한 방법을 사용하여 수산화칼륨 용액속에서 일어나는 니켈의 양극 산화반응에 관하여 연구하였다.

그들은 피막의 광학상수 n 은 2.8~3.3의 값을 갖는다고 가정하고 피막의 흡광계수 (extinction coefficient) k 는 전자성 전기전도도 (electronic conductivity)가 증가함에 따라 함께 증가한다고 결론지었다. 또한 그들은 전위에 따른 피막의 두께가 산성용액 속에서 보고 되었던 값보다 훨씬 크게 변화한다고 (20~60 Å) 보고하였다. MacDougall과 Cohen¹³⁻¹⁶등은 여러가지 pH에서 니켈의 양극 산화반응을 연구하기 위하여 전기량법 (coulometry), 전자회절법 (electron diffraction), X선 방출 분광법 (X-ray emission spectroscopy) 등을 사용하였다. 그들은 pH 2.8과 8.4에서 1 시간 동안의 정전위적인 산화에 의해서 형성된 피막의 두께가 9~12 Å인 산화니켈막이라고 결론지었다.

또한 그들은 피막의 두께가 전위에 거의 무관하다고 발표하였다. 최근에 백운기⁸ 등은 수산화 나트륨용액에서 니켈표면에 형성되는 양극 산화막에 대한 반사율 측정을 병행한 타원편광 반사법과 전기화학적인 측정으로부터, 생성된 부동화막이 $n = 2.0 \sim 2.5$, $k = 0 \sim 0.5$, $\tau = 10 \sim 20 \text{ Å}$ 의 값을 갖는다고 보고하였다 ($\lambda = 5461 \text{ Å}$).

그리하여 부동화막은 10~20 Å의 얇은 두께와

전자적 절연성을 갖는 경우에도 효과적으로 부식을 억제할 수 있으며 그 막의 조성은 부분적으로 탈수된 $Ni(OH)_2$ 에 가깝다고 추정하였다.

본 연구에서 밝혀려는 것은 염기성 용액에서 전기화학적으로 유도될 때 생기는 니켈의 부동화막의 두께와 광학상수가 짧은 시간 대에서 시간에 따라 변하는 형태로부터 부동화가 일어나는 과정에서 표면막의 성질이 어떻게 변화되며 주위의 반응조건에 어떤 영향을 받는가 하는 것이다.

그런데 수동식의 타원편광 반사계로는¹⁷ 측정 에 걸리는 시간이 수분씩 되므로 빠른 과도적(transient) 변화는 측정하기가 곤란하여 이를 자동화할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 파라데이코일에 의한 평면편광의 변조^{18~20}를 이용하여 수동식의 타원편광 반사계를 자동화된 기

기로 만들어 사용하였다. 자동장치를 만드는 데에는 빛의 세기가 크고 collimation이 좋은 Laser 광원²¹을 사용하여 자동장치의 예민도를 증가시킬 수 있었다.

실 험

시료금속은 고순도의 다결정성니켈(Materials Research Corp. 공급, 총불순물 <90 ppm)을 원주형 막대로 만든 것을 사용하였다. 막대의 한쪽 끝을 기계적으로 연마하여 사용하였는데, 마지막 연마는 $0.05 \mu m$ 크기의 alumina가루로 하였다. 이 연마된 면만을 제외하고 다른 부분은 수용액과 접촉되는 것을 완전히 막기 위하여 Teflon 원통에 꼭 끼워서 연마된 면만이 전해질 용액에 노출되도록 하였다. 노출된 시료금속의 면적은 약 $1.27 cm^2$ 이었다.

전해질 용액으로는 $0.1 M NaOH$ (pH 13)와

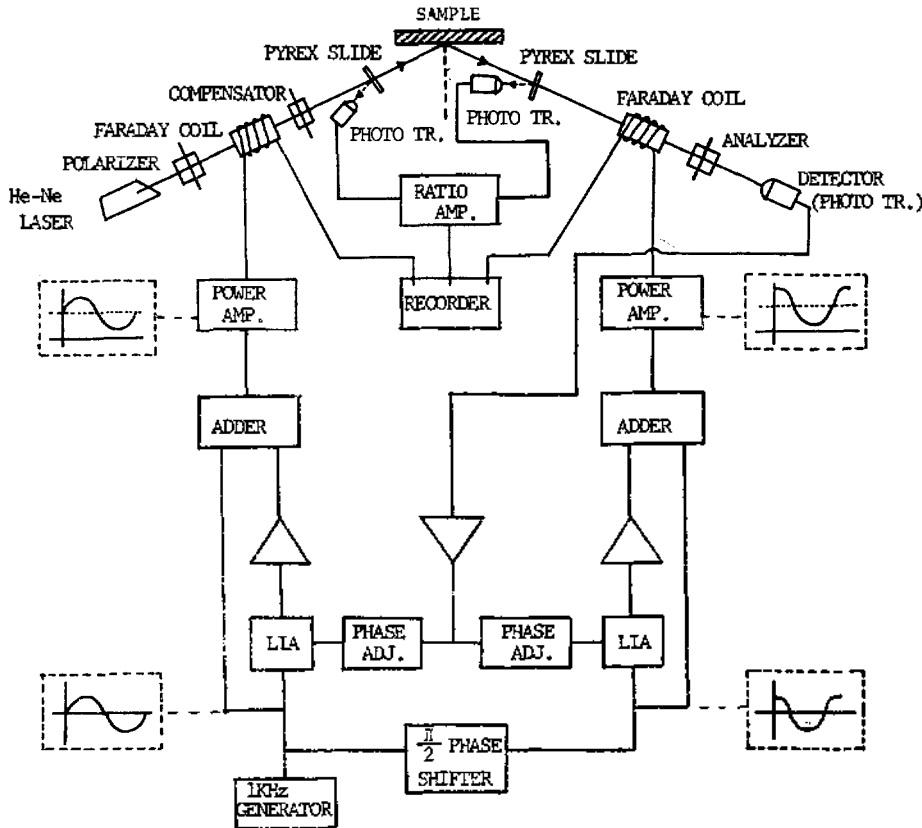


Fig. 1. Schematic block diagram of automatic ellipsometer.

이와 이온강도가 같은 0.001 M NaOH+0.033 M K₂SO₄ (pH 11)의 두용액을 질소통과로 산소를 제거한 후 사용하였다.

기준 전극으로는 pH 13인 용액에서 실험할 때는 0.1 M NaOH 용액속의 Hg/HgO 전극을 사용하였으며, pH 11인 용액의 경우에는 포화카로멜 전극(SCE)을 사용하였는데 염소이온이 전해질 용액으로 누출되는 것을 막기위해서 KNO₃-sat'd agar 염다리를 사용하였다.

광학부품만으로 조립되어 있는 수동식의 간단한 타원편광 반사계를¹⁷ 응답시간이 짧은 자동화된 기기로 만들기 위하여 파라데이 코일에 의한 평면편광의 변조를 이용하였다.^{18~20}

Fig. 1은 자동화 타원편광 반사계의 광학계통과 전자계통의 연결을 개략적으로 나타낸 것이다. 이는 전체적으로 큰 피드백루우프(feed-back loop)로 작용한다.

Polarizer에 딸린 코일에 흐르는 ac 전류에 의한 자장의 파라데이 효과로 인하여 변조된 평면편광을 1/4 파장의 wave plate에 통과시켜 위상차 Δ 의 변조와 크기변화를 얻게하고 같은 방법으로 analyzer와 그에 딸린 변조코일로서 θ 를 결정하게 된다. 즉 광검출기에 나타나는 변조신호를 위상차검출 증폭기(phase sensitive detector, lock-in amplifier, LIA)로 처리하여 Δ 또는 θ 변화에 비례하는 dc 전류가 얻어지게 하고 이 dc 전류는 기준 ac 신호와 합하여져 다시 코일에 흐르게 된다.

이와 같은 장치는 시료 표면의 변화로 인하여 생겨난 Δ 와 θ 의 변화한 정도를 각각 그에 상응하는 dc 크기로 바꾸어 코일에 흐르게 하며, 코일에서는 파라데이 효과에 의해서, 시료에 의한 Δ 및 θ 의 변화와는 반대되는 방향으로 편광면을 돌려주어 항상 자동적으로 영점(null point)에 이르도록 보정이 되므로 self-nulling ellipsometer라고 할 수 있다.

광학계통은 편광의 통과가 거의 차단되는 polarizer 및 analyzer의 방위각에서 작동하므로 빛의 신호가 약하게 된다.

따라서 강하고 잘 collimate 된 광선이 필요하며 단색성이 좋아야하기 때문에 Laser가 최적의

광원이 된다. ac 변조를 얻기 위하여 1 kHz 발진기를 썼으며 두 개의 파라데이 코일이 완전히 독립적으로 작동하도록 하기 위하여 변조신호를 서로 $\pi/2$ 위상차를 가지는 두 갈래로 나누어 쓰도록 하였다.

Compensator(wave plate)로는 relative retardation을 여러가지로 변화시킬 수 있는 Babinet-Soleil compensator를 사용하였으며 Laser의 파장에 대하여 phase retardation, δ 가 90°가 되도록 맞추어서 사용하였다. 사용한 Laser는 Spectra physics 제품인 파장 633 nm의 He-Ne Laser이 있으며 파라데이 코일로는 지름 0.6 mm의 구리선으로 약 2200회 감은 저항 약 10 ohm인 원통형의 solenoid 코일을 사용하였다. 코일 중심에는 지름 8 mm, 길이 6 cm의 Barium Crown 유리(Verdet constant, $V=0.0220\text{min}\cdot\text{gauss}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 20°C, 5893 Å)를 넣어서 사용하였다.

Fig. 1에는 반사율의 변화를 측정기 위한 입사광과 반사광 신호의 비율계산 회로도 표시되었다. 이는 작은 pyrex 슬라이드를 빛이 진행하는 방향에 대하여 약 80° 정도 경사지게 장치하여 대부분의 빛은 통과시키고 반사하는 극히 일부분의 빛만 phototransistor로 받아서 ratio amplifier에서 그 변화하는 정도를 측정케 하였다.²⁰

시료의 광학적이며 전기화학적 측정을 가능케하기 위하여 Fig. 2와 같은 Teflon으로 만든 원통형의 전기화학 측정용기에 광선이 통과할 수 있는 수정창을 갖추었다. 시료금속을 작업전극(working electrode)으로 하고 기준전극(reference electrode)과 대전극(counter electrode)을 갖추어 일정전위기(potentiostat)에 연결하여 전해질 용액에서의 기준전극에 대한 시료전극의 전위를 임의로 조절할 수 있게 하였다.

대전극은 백금망으로 하였고 시료전극과 기준전극사이에 저항으로 인한 IR 전위차를 제거하기 위해서 Luggin capillary를 사용하여 모세관 끝이 시료 전극의 표면에 거의 닿도록 하였다.

측정용기 내부는 항상 고순도의 질소로 채워지도록 하여 시료 및 전해질 용액이 공기와 접촉하는 것을 방지하였다.

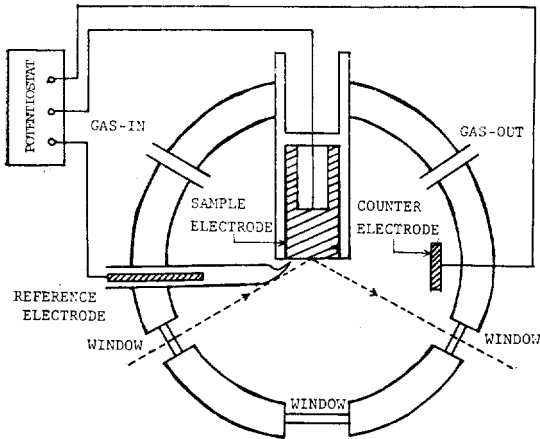


Fig. 2. Experimental cell for electrochemical and optical measurements.

실험적으로 편리함을 도모하고 여러 광학 파라미터들에 대해서 너무 작지않고, 뚜렷하고 특징있는 측정값을 얻기 위해서 입사각을 60°로 고정하여 실험하였다. 이 최적 입사각은 여러가지 입사각을 택하여 가상적인 표면막에 대하여 대강 예측되는 변수값을 써서 예비계산을 하여 보면 쉽게 찾아낼 수 있었다.

시료 니켈 전극은 연마 후 되도록 짧은 시간 내에 Teflon 용기에 넣어 고정시키고 곧 적당한 환원전위에* 고정시켜 연마 후 표면에 형성되었을 산화물이 환원되게 하였다. 완전한 환원을 위하여 몇분 동안 선택된 환원전위보다 약 200 mV 정도 낮은 전위에 머물게 하였다. 이 때 너무 오랜 시간이 경과하면 전극 표면에 수소 기포가 생성될수도 있기 때문에 상당한 주위가 필요하다.

환원이 완결된 것을 작업전극에 흐르는 전류의 크기와 Δ, Ψ 등 광학측정치에 해당하는 자동

* pH 13의 용액에서는 -0.92V (vs. Hg/HgO in 0.1 M NaOH)를, pH 11의 용액에서는 -0.85V (vs. SCE)를 환원전위로 택하였다. 이는 수 μA 정도의 환원전류가 흐르는 전위이다.²⁰

**전위변화를 이보다 수백 mV 더 크게하면 1차 부동화 영역을 벗어나서 표면이 거칠어짐과 더불어 고산화수의 산화물이 생겨 복잡해 지므로 더 큰 전위의 변화를 피하였다.²⁰

화 타원편광 반사계의 변조신호가 더 이상 변하지 않는 것으로 확인한 다음 polarizer 및 analyzer로 Δ, Ψ를 측정하여 이 값으로부터 피막이 없는 계면에서의 광학상수 n_M, k_M 을 계산하였다.

그런 다음 polarizer 및 analyzer를 extinction position에 고정하여 자동화 타원편광 반사계의 변조신호가 영점에 도달하게 한 다음, 외부로부터 +920 mV의 갑작스런 전위의 변화를 주어 니켈의 표면에 부동화를 유도하고**, 이때 기록계에 기록되는 Δ, Ψ, r의 변화량으로부터 부동화 영역에서 생성되는 피막의 광학상수 n_F, k_F 와 두께 τ를 시간에 따라 계산하였다.

결과 및 논의

음극 전위에서 환원되어 피막이 없는 니켈 표면에 대한 타원편광 반사법 측정으로부터 Δ = 137.31 ± 1.15°, Ψ = 35.44 ± 0.19°의 값을 얻었다. 이 값으로부터 피막이 없는 니켈에 대한 광학상수를 계산하여 $\bar{n}_M = 2.21 (\pm 0.01) - 4.05 (\pm 0.09) i (\lambda = 633\text{nm})$ 의 값을 얻었다. 이는 같은 과정에서 측정한 Ord, Clayton, DeSmet²¹ 등의 결과 ($\bar{n}_M = 2.147 - 4.239i$)와 상당히 근접한 값이다.

Fig. 3, 4는 앞서 말한 방식으로 음극에서 환원된 니켈 전극의 전위를 갑자기 변화시켜 부동화를 유도하였을 때 얻은 광학측정치 (Δ, Ψ 및 r)들의 시간에 따른 변화와 이로부터 계산된 표면막의 두께 및 광학상수들을 나타낸 것이다.

Fig. 3에 나타난 시간에 따른 광학측정치들의 과도적 변화의 형태로부터 염기성 용액에서의 경우 pH가 클 수록 부동화막의 형성과정이 빨리 일어남을 알 수 있다. 즉, pH 13인 경우는 1초 미만에 광학측정치들의 변화가 거의 이루어지는 것으로 보이며 pH 11인 경우에는 20초 이상이 경과되는 것으로 보인다. 이는 Fig. 4의 시간에 따른 부동화막의 두께의 변화로부터도 살펴 볼 수 있는데, pH가 큰 경우에 생성되는 부동화막의 성장속도가 시간에 따라 훨씬 빨리 줄어드는 것을 보여주고 있다.

또한, 이 때의 피막의 두께가 pH 13인 경우는 10 Å 정도이며 pH 11인 경우는 15 Å 정도인 것

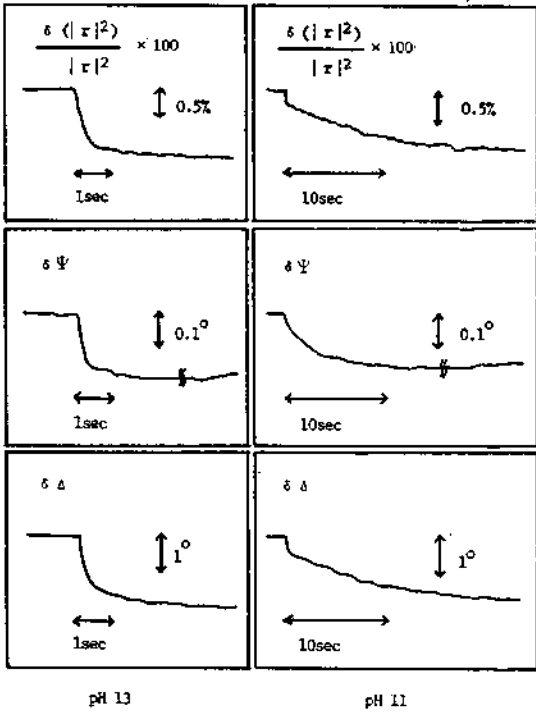


Fig. 3. Typical changes of ellipsometric parameters and reflectance with formation of passive films on nickel in the potential step experiment.

으로 봐서 니켈의 부동화는 그 부동화막의 두께가 15 Å 미만의 매우 얇은 경우에도 효과적으로 일어날 수 있음을 알 수 있다.

광학상수의 실수부분인 n 값은 실험이 이루어진 시간 내에서 pH 13인 경우에 약 2.4~3.0 사이에서 변하며 이는 약 2.1~2.6에서 변하는 pH 11인 경우보다 다소 큰 값이다. n 값의 크기는 일반적으로 물질의 치밀도를 나타내므로 pH가 큰 경우에 생성되는 부동화막의 조성이 더욱 치밀함을 알 수 있다.

허수부분 k 의 값은 pH가 클수록 대체로 크게 나타났으며 어느 시간까지는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 더 긴 시간에 걸쳐 실험한 백운기 등의 논문⁸에서 살펴보면 k 값은 계속 감소하여 결국 0에 접근한다.

흔히 비화학양론적 (nonstoichiometric)인 조성을 가진 물질이 전기 전도도를 나타내므로 ($k \neq 0$) 급격한 전위의 변화 때문에 Ni(II)과 Ni

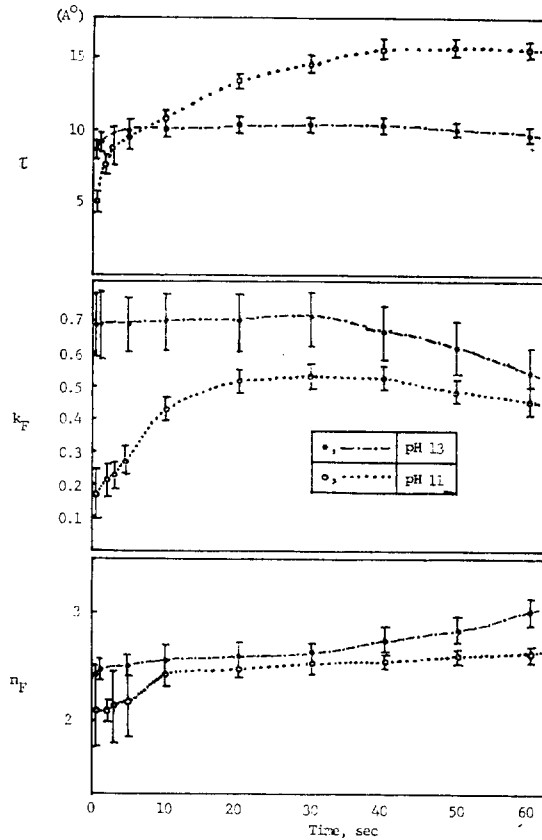


Fig. 4. Changes of thickness and optical constants, $n_F = n - ik$, of passive film on nickel formed in the potential step experiment.

(III)의 산화상태를 가진 산화물이나 수산화물이 섞인 조성을 갖게되는 이유로 k 가 0이 아닌 값을 나타내는 것이라고 볼 수 있다. 따라서 pH가 큰 경우에 생성되는 표면막이 이와 같은 비화학양론적인 조성을 더욱 많이 갖는 것처럼 보인다. 또한 k 값은 일반적으로 전자전도성이 없는 절연체의 경우에 0의 값을 나타내므로 이런 경우 부동화막은 약간의 전도성을 가지나 시간이 지남에 따라 비화학양론적인 조성을 갖는 표면막은 점차 화학양론적인 조성으로 바뀌며 전도성이 줄어드는 것으로 추정된다.

n 값이 시간에 따라 변화하는 모습을 주의깊게 살펴보면 부동화되어지는 초기에는 크게 증가하다가 일단 그 증가하는 정도가 멈추어지며

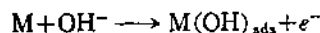
어느 정도 시간이 경과하면 다시 서서히 증가하기 시작한다.

그런데 이와 같이 n 값이 다시 증가하기 시작하는 시간과 k 값이 감소하기 시작하는 시간의 일치함을 알 수 있다. 이런 것으로 볼 때 k 값이 0이 아닌 값을 갖게 하는 비화학양론적인 조성뿐만 아니라 처음 산화단계에서 생성된 얇은 부동화막의 주된 조성도 점차적으로 다른 물질로 변하고 있는 것으로 짐작된다. 백운기등⁸은 그들의 논문에서 염기성 용액에서 생성된 부동화막의 n 값이 다른 많은 연구자들이 NiO의 값으로 발표한 값보다 작다는 점과 부동화의 진행에 따른 전기화학 측정치들을 고려하여 염기성 용액에서 니켈의 부동화를 일으키는 막의 조성은 주로 $Ni(OH)_2$ 이며 그 중 일부가 탈수되어 NiO로 된 것이라고 추정하였다. Heusler²²는 산성용액에서의 Co의 부동화에 관한 논문에서, 생성되는 부동화막의 처음 형태를 $Co(OH)_2$ 라 가정하고 이 막은 막을 가로지르는 전기장의 도움을 받아 CoO로 변환한다고 가정하였다. 또한 천정균과 백운기²³등은 약염기 성용액에서 Co의 이러한 부동화막의 변화가 높은 전위에서 더 빨리 일어나는 것으로 나타난 그들의 실험 결과에 비추어 Heusler의 가정이 타당한 것으로 설명하고 있다.

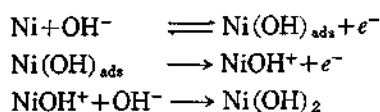
이러한 사실들로 미루어 짐작해 보면, 본실험 결과는 염기성 용액에서 양극 산화반응에 의해서 니켈의 표면에 생성되는 부동화막의 조성도 초기에는 $Ni(OH)_2$ 에 가까우나 그 막은 시간이 경과되면서 부분적으로 탈수되어 좀 더 치밀한 구조인, 즉 n 값이 더 큰 NiO로 바뀐다는⁸ 사실과 부합되는 것으로 보이며 이와같은 탈수과정은 막을 가로지르는 전기장의 도움을 받아 일어나는 것으로 생각된다. 피막의 두께도 처음에는 크게 증가하나 그 증가하는 속도가 점차 줄어들어 결국 일정한 값을 갖는 것 처럼 보인다.

또한 pH에 따른 두께를 전체적으로 살펴보면 부동화 초기에는 pH가 큰 경우에 더 두꺼우며 그 성장 속도도 매우 크나 어느 정도 시간이 경과한 후에는 pH가 작은 경우에 더 두꺼운 것으로 나타났다. Sattar와 Conway²⁴는 염기성 용액

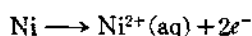
에서의 니켈 표면의 양극 산화에 관한 논문에서 금속이 산화되어 표면막이 생성되는 과정을 먼저 금속 표면에 다음과 같이 OH^- 가 흡착되는 단계를 거친다고 설명하였다.



Bockris⁹와 Reddy, Rao²⁵등은 산성용액에서의 니켈의 부동화에 관한 그들의 논문에서 양극 산화반응에 의해서 니켈 표면에 막이 생성되는 과정이 다음과 같은 니켈 표면에 OH^- 가 흡착된 $Ni(OH)_{ads}$ 와 가용성의 $NiOH^+$ 를 거친다고 가정하였다.



이러한 가정은 OH^- 의 농도가 큰 염기성 용액에서는 더욱 그 가능성이 큰 것으로 생각된다. 또한 니켈전극에 갑작스런 큰 전위가 걸렸을 때 일부는 바로 전기화학적으로 산화되어 수용액속에 녹아 들어가는 반응도 생각할 수 있다.

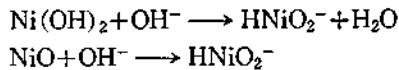


본 실험에서 부동화 초기에는 pH가 큰 경우에 생성되는 부동화막의 두께가 더 두꺼우며, 막의 초기 성장속도도 더 빠른 것으로 나타난 것은 앞서의 여러 가정들과 일치하는 결과라고 생각된다. 즉 pH가 큰 경우에는 주위에 OH^- 의 농도가 크므로 니켈이 직접 산화되어 $Ni^{2+}(aq)$ 형태로 수용액 속에 녹아 들어가는 양이 pH가 작은 경우보다 더 적을 것이기 때문이다.

그러나 어느 정도 시간이 경과한 후에는 pH가 큰 경우에 있어 표면막의 두께가 더 얇은 것은 일단 니켈 표면에 막이 생성되어 부동화상태에 이르게 되면 니켈이 산화되어 막이 생성되는 속도는 크게 줄어들게 되며, pH가 큰 경우에 생성되는 표면막이 더욱 치밀한 구조를 갖는다는 것을 나타내는 것 같다. 즉 전기화학적인 계에 같은 크기의 전위를 걸어 준 상태에서는 pH가 큰 경우에 전기장의 세기가 더 크게 되므로 pH가 큰 경우에 $Ni(OH)_2$ 가 탈수되어 NiO로 될수

있는 가능성도 더 클 것으로 생각된다.

또한 금속이 수용액 속에서 부식되거나 부동화되는 상태를 열역학적으로 계산하여 pH와 전위에 따라 도시한 potential-pH diagram(Pourbaix diagram)²⁶을 살펴보면, 니켈의 경우 본 실험이 이루어진 전위에서 pH가 큰 경우에는 HNiO_2^- 가 안정한 화학종을 알 수 있다. 따라서 pH가 큰 경우에 생성된 표면막은 다음과 같은 반응에 의해서 일부 용해될 수도 있을 것이다.



그러나 HNiO_2^- 가 열역학적으로는 안정한 화학종이긴 하나 반응속도론적인 면에서 보면 위의 반응은 매우 서서히 일어나는 것으로 생각된다. 부동화 초기에 표면막은 매우 빠른 속도로 생성되나 일단 표면막이 생성되면 부동화에 의해 그 속도가 크게 줄어들게 되어 이러한 표면막의 성분이 수용액에 용해되는 속도와 거의 같게 되므로 어느 정도 시간이 경과한 후에는 거의 일정한 두께를 유지할 수 있는 것으로 추정된다.

결론적으로, 타원편광 반사법 측정과 반사율 측정을 병행한 방법을 이용하여 전기화학적으로 유도된 니켈의 부동화막의 두께와 광학상수를 결정할 수 있었으며 그러한 값들의 pH와 시간에 따른 변화로부터 생성된 막의 성질과 그 생성 메커니즘을 추정할 수 있었다.

염기성 용액에서 니켈의 부동화는 15 Å 미만의 얇은 두께를 갖는 경우에도 효과적으로 일어날 수 있으며, 이 부동화막은 약간의 전자성 전기전도도를 갖고 있는 것으로 생각된다. 또한 pH가 클수록 부동화는 빨리 이루어지며, 생성된 부동화막의 구조도 더욱 치밀한 것으로 보인다.

부동화 초기에 생성되는 부동화막의 조성은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에 가까우나 이는 시간이 지남에 따라 일부 탈수되어 좀 더 치밀한 구조를 갖는 NiO 로 변하는 것으로 추정된다.

본 연구장치의 전자회로 부분을 제작하는데 많은 도움을 주신 장익수 교수님과 김정목씨에게

깊은 감사롤 드리며, 본 연구는 문교부의 학술 연구 조성비(레이저)로 수행되었음을 밝히며, 이에 대하여 감사드립니다.

인용문헌

1. W. Paik and J. O'M. Bockris, *Surface Sci.*, **28**, 61 (1971); W. Paik, "MTP International Review of Science," Physical Chemistry, Series I, Vol. 6, Electrochemistry, Ed. J. O'M. Bockris, Butterworth, 1973.
2. S. H. Kim, W. Paik and J. O'M. Bockris, *Surface Sci.*, **33**, 617 (1972).
3. 박병소, 백운기, 여인형, 대한화학회지, **22**, 365 (1978).
4. J. Horkans, B. D. Cahan and E. Yeager, *Surface Sci.*, **46**, 1 (1974).
5. B. D. Cahan, *ibid.*, **56**, 354 (1976).
6. S. Gottesfeld and B. Reichman, *ibid.*, **44**, 377 (1974).
7. S. Gottesfeld, M. Babai and B. Reichman, *ibid.*, **56**, 355 (1976).
8. W. Paik and Z. Szklarska-Smialowska, *ibid.*, **96**, 401 (1980).
9. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy and B. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1133 (1966).
10. N. Sato and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, **19**, 461 (1974).
11. Y. N. Chernykh and A. A. Yakovleva, *Sov. Electrochem.*, (Engl. Transl.) **7**, 510 (1971).
12. Y. N. Chernykh and A. A. Yakovleva, *ibid.*, **7**, 513 (1971).
13. B. MacDougall and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1152 (1974).
14. B. MacDougall and M. Cohen, *ibid.*, **122**, 383 (1975).
15. B. MacDougall and M. Cohen, *ibid.*, **123**, 191 (1976).
16. B. MacDougall and M. Cohen, *ibid.*, **123**, 1783 (1976).
17. R. J. Archer, "Manual on Ellipsometry," Chicago: Gaertner Scientific Corp. (1968).
18. A. B. Winterbottom, "Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films," Eds, E. Passaglia, R. R. Stromberg and J. Kruger

- (Natl. Bur. Std. Misc. Publ. 256, p.97. U.S. Govt. Printing Office, Washington, 1964)
19. H. P. Layer, *Surface Sci.*, **16**, 177 (1969).
 20. 김동진, 석사학위논문, 서강대학교, (1981).
 21. J. L. Ord, J. L. Clayton and D. J. DeSmet, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1714 (1977).
 22. K. E. Heusler, *Corrosion Sci.*, **6**, 183 (1966).
 23. 천정균, 백운기, *대한화학회지*, **18**, 391 (1974).
 24. M. A. Sattar and B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **14**, 695 (1969).
 25. A. K. N. Reddy and B. Rao, *Can. J. Chem.*, **47**, 2693 (1969).
 26. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.