

Borate 완충용액에서 니켈 산화피막의 생성 과정과 전기적 성질

김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2013. 9. 11; 게재확정 2013. 12. 2)

Growth Kinetics and Electronic Properties of Passive Film of Nickel in Borate Buffer Solution

Younkyoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do, 449-791, Korea. *E-mail: kimyk@hufs.ac.kr
(Received September 11, 2013; Accepted December 2, 2013)

요 약. Borate 완충용액에서 Ni의 부동화 피막의 생성과정(growth kinetics)과 부동화 피막의 전기적 성질을 변전위법, 대 시간 전류법 그리고 단일 주파수 또는 다중 주파수 전기화학적 임피던스 측정법으로 조사하였다. 이때 생성되는 산화피막은 Mott-Schottky 식이 적용되는 p-형 반도체 성질을 보였으며, 낮은 전극전위에서 생성되는 Ni의 부동화 피막 Ni(OH)₂는 전극 전위가 증가하면서 NiO, NiO(OH)로 변화되는 것을 알 수 있었다.

주제어: 니켈, 부식, 부동화, p-형 반도체, Mott-Schottky

ABSTRACT. In a borate buffer solution, the growth kinetics and the electronic properties of passive film on nickel were investigated, using the potentiodynamic method, chronoamperometry, and single- or multi-frequency electrochemical impedance spectroscopy. The oxide film formed during the passivation process of nickel has showed the electronic properties of p-type semiconductor, which follow from the Mott-Schottky equation. It was found out that the passive film (Ni(OH)₂) of Ni formed in the low electrode potential changes to NiO and NiO(OH) while the electrode potential increases.

Key words: Nickel, Corrosion, Passivation, p-Type semiconductor, Mott-Schottky

서 론

니켈(Nickel, Ni)은 양극산화에 의하여 부식을 억제하는 효과가 높은 얇은 산화피막이 형성되며, 이렇게 형성된 니켈의 산화피막은 p-형 반도체의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 산화피막의 구조와 전기적 특성에 대한 연구가 최근까지 많이 진행되고 있다.¹⁻¹¹ 이러한 연구 결과의 주 내용 중 하나는 부동화 영역에서 생성되는 니켈의 산화피막은 주로 NiO와 Ni(OH)₂로 구성되었으며 전극전위가 증가하면 Ni(OH)₂는 NiOOH로 NiO는 Ni₂O₃로 산화된다는 것이며,^{1,2,5,6} 다른 하나는 단일 주파수에서 측정된 축전용량(capacitance)을 Mott-Schottky 식에 적용하여 Ni의 산화피막은 Ni²⁺이온의 빈자리(V_{Ni})가 전도매체가 되는 p-형 반도체이며 빈자리의 농도(N_A)는 10²⁰~10²¹ cm⁻³ 정도된다는 것이다.^{1,2,8,11} 아울러서 이들 피막의 형성 과정과 전기전도 mechanism을 Macdonald의 점 결함모형(Point Defect Model, PDM)에 따르는 것으로 보고하고 있

다.^{1,9,10}

본 연구에서는 약한 염기성 봉산염 완충용액에서 Ni의 산화피막이 생성되는 과정을 대 시간 전류법(chronoamperometry)을 통하여 조사하였으며, 이때 생성된 산화 피막의 전기적 특성을 분석하였다. 축전용량은 일반적으로 많은 연구자들이 적용하는 단일 주파수 측정법뿐만 아니라 다중 주파수(multi frequency) 측정법을 사용하여 비교 분석하였으며, 단일 주파수 측정법의 경우에 주파수의 영향을 조사하였다.

실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 EuroCell System을 이용하였으며, 측정된 데이터는 동일 사가 제공한 Gamry Echem Analyst software를 사용하여 분석하였다. 이때 사용한 전해 용기(cell)는 기준전

극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하였다.

작업전극(WE)은 Good Fellow사의 순도 99.99%, 직경 3.3 mm인 Ni 막대를 절연성 epoxy 수지로 가공하여 원판형 Ni(Ni-DISK)전극을 만들어 사용하였으며, 매 번 측정 전에 No. 2000의 SiC 연마지(emery paper)로 Ni 전극의 표면을 연마한 후 증류수로 씻어 사용하였다. 보조전극은 백금선(Pt-wire)을 기준전극은 포화 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 실험은 0.5 M 붕산(H₃BO₃) 수용액에 0.5 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 조절한 완충용액에서, 아르곤(Ar)을 15분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 수행하였다.

Mott-Schottky 측정을 위한 단일 주파수(single-frequency) 기법은 산화피막을 생성한 전극전위로부터 음의 방향으로 25 mV/s로 전위를 주사하였으며 이때 진폭 10 mV의 일정한 주파수의 교류성분을 인가하였다. 부동화 영역에서 생성되는 산화피막의 저항과 축전용량은 Ni-전극에 걸여준 직류 전극전위에 진폭 10 mV의 교류 성분을 10 kHz에서 0.1 Hz까지 인가해 준 다중 주파수(multi-frequency) 기법을 적용한 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)의 Nyquist 도표로부터 CPE(constant phase element) 모형의 등가회로를 가정하여 계산하였다. Nyquist 도표와 CPE 모형은 저자가 앞서 발표한¹² 보고와 유사하여 본 논문에는 나타내지 않았다.

결과 및 고찰

변 전위 측정(Potentiodynamic(Pd) Measurements)

pH 8.20인 borate 완충용액에서 측정한 대표적인 Pd-곡선(log I vs E)과 linear polarization(Lp) 곡선(I vs E)에서 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 나타내었다. 산화와 환원 반응의 Tafel 선이 만나는 점으로부터 부식전위($E_{\text{corr}} = -0.598 \text{ V}$)와 부식전류($I_{\text{corr}} = 1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를, Lp-곡선의 봉우리 전위로부터 산화 봉우리 전위($E_p = -0.463 \text{ V}$)를, 그리고 Lp-곡선에서 부동화가 깨지는 1.0 V 부근의 전류 접선과 Lp-곡선에서 부동화 영역의 바닥전류가 만나는 점으로부터 부동화 막이 깨지는 전위($E_b = 0.941 \text{ V}$)를 얻었다. E_{corr} 과 E_p 사이의 부식 영역에서는 Ni이 Ni²⁺로 부식되는 반응(1)과 반응(2), E_p 와 E_b 사이의 부동화 영역에서는 반응(3)과 반응(4)에 의해 Ni(OH)₂와 NiO가 생성되는 것이며, 문턱(threshold)처럼 보이는 0.85 V 부근의 약한 전류 증가 현상은 Ni(OH)₂가 NiO(OH)로 산화되면서 나타나는 현상으로 알려져 있다.^{1,5,8,12}

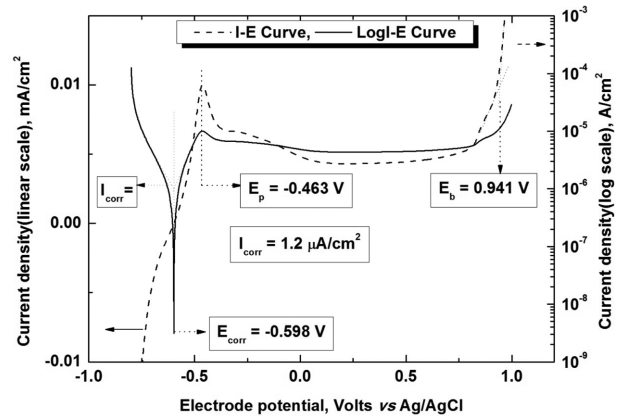
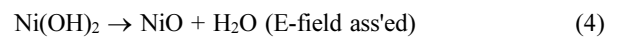
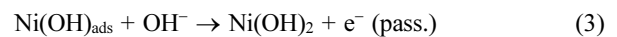
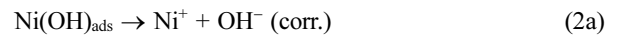
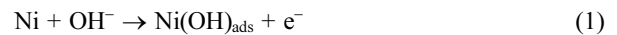


Figure 1. Typical linear and potentiodynamic polarization curve for nickel in borate buffer solution (pH 8.20, scan rate 1 mV/sec.) under Ar atmosphere.



대 시간 전류법(Chronoamperometry)과 막의 성장(Film Growth)

Fig. 2는 부식영역(E_{corr} 과 E_p 사이)과 부동화영역(E_p 와 E_b 사이)을 구분하여 각 영역의 전극전위에서 120초 동안 측정된 대 시간 전류곡선이다. 적용한 전극전위에 대한 $\{\text{dlog} I/\text{dlog} t\}_E$ 는 시간에 따라, 즉 0.03~0.1초, 0.1~1초 사이, 그리고 1초 이상일 때 서로 다른 값을 보였으며 이를 Table 1에 요약하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 일정 전

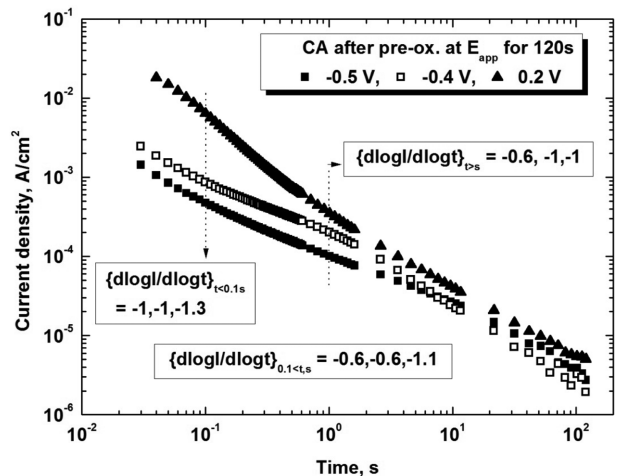


Figure 2. Typical curves of the logarithmic current densities against the logarithmic time during 120 sec. for the different potential in borate buffer solution (pH=8.20).

Table 1. The data of $[d\log I/d\log t]_E$ in chronoamperogram of Fig. 2

pH ($E_{\text{corr}}/E_{\text{peak}}$, V)	E_{app}		Oxidation time(t)		
	Region	V	0.03<t<0.1s	0.1s<t<1s	1s<t
8.20 (-0.598/-0.448)	Corr. R.	-0.5	-1	-0.6	-0.6
	Pass. R1.	-0.4	-1	-0.6	-1
	Pass. R2.	0.2	-1.3	-1.1	-1

극전위를 걸어 줄 경우 0.02초 이후부터 전류가 측정되었으므로 전극표면의 전기 이중 층(electric double layer)을 충전하는데 소모된 전류는 무시할 수 있다. 따라서 Fig. 2에 나타난 전류는 산화반응에 의한 전류(Faradaic current, I_F)이므로 $\{d\log I/d\log t\}_E$ 값이 다르다는 것은 시간에 따라 일어나는 산화반응이 서로 다르기 때문이다.

일반적으로 금속의 산화피막이 성장하는 과정은 Macdonald가 제안한 PDM 모형과 Verway가 제안한 고전기장 모형(High Field Model, HFM)으로 설명하고 있다.¹³ 이 두 모형 모두 수식 (5)와 같은 대수함수의 성장속도 식(logarithmic growth rate equation)을 토대로 하는 모형이다.

$$I = At^{-n} \quad (\text{or } \log I = \text{const.} - n \log t) \quad (5)$$

식 (5)에서 $\log I - \log t$ 의 기울기인 n 이 -0.5에 접근하면 다공성 피막 또는 용액에 확산되는 물질이 생성되는 경우이며, 조밀한(compact) 구조를 갖는 안정한 산화피막이 생성되는 경우 n 은 -1에 접근하며, 전극표면에서 침전반응이 일어날 경우 n 은 -1.3 이하의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.^{7,13-17} $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 NiO 의 밀도는 각각 4.0과 6.80 g/cm^3 로 보고되어 있다.^{5,18} 그러므로 n 이 -1일 때는 좀더 조밀한 구조를 갖는 NiO , n 이 -1 이하일 경우에는 침전반응에 의해 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 생성된다고 볼 수 있을 것이다. 반응식 (1)-(4)와 Table 1의 측정값($d\log I/d\log t, n$)을 비교하면, 부식영역($E = -0.5$ V)의 경우 0.1초 미만의 짧은 시간에 관측된 n 값이 -1인 것으로 보아 반응식(1)과 같은 흡착 반응으로 생성되는 $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 는 조밀한 구조를 갖는 화합물일 것이다. 반면에 부동화 영역($E = 0.2$ V)에서는 초기 전류가 커서(Fig. 2 참조) 반응(1)의 속도가 증가하므로 반응(2a)와 (2b)의 속도도 증가할 것이다. 따라서 용액에 녹아 나온 Ni^{2+} 이온이 용액의 OH^- 이온과 반응하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 침전이 생성되면서 n 이 -1.3으로 관측되었을 것이다.

0.1초 이상의 긴 시간의 경우 부식영역($E = -0.5$ V)에서는 반응식 (2a)와 (2b)가 일어나 Ni^+ 또는 Ni^{2+} 이온이 용액에 확산되기 때문에 n 이 -0.5에 접근하는 것으로 보인다. 초기 부동화 영역($E = -0.4$ V)의 경우 0.1초 미만의 짧은 시간에는 부식영역($E = -0.5$ V)에서와 마찬가지로 $\text{Ni}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 가 생성되나 0.1초와 1초 사이에는 반응(1)에 이어 반응(3)이 일어나는 것으로 보인다. 이 경우 생성되는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 Ni

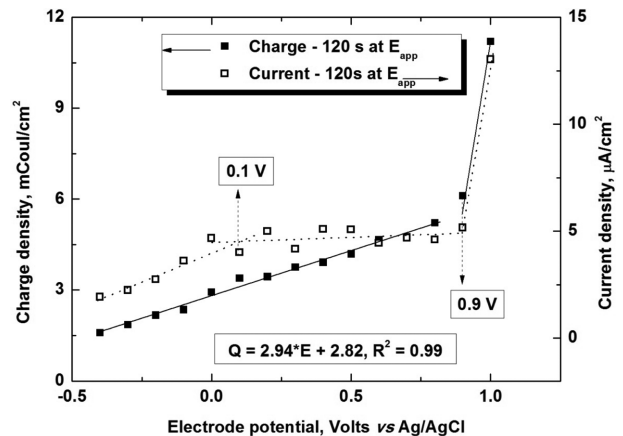


Figure 3. Total charge density and steady state current density obtained by potentiostatic electrolysis during 120 sec. in borate buffer solution (pH=8.20).

표면에 흡착된 상태로, n 이 -0.6으로 관측된 것으로 보아 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 다공성 피막 형태일 것으로 보인다. 반응이 더 진행되면 반응(3)에 이어 반응(4)이 일어나 조밀한 구조를 갖는 NiO 가 생성되므로 n 이 -1로 접근하는 것으로 보인다.

부동화 영역의 전극전위에서 대 시간 전류곡선을 얻어 120초 후에 측정된 전류를 정류상태(steady state)로 간주하고, 또 이때까지 흐른 전류를 적분하여 얻은 전기량을 Fig. 3에 나타내었다. 부동화 영역인 -0.45 V에서 0.90 V 사이에 측정된 전기량(Q)는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 선형관계 [$Q(\text{mCoul}/\text{cm}^2) = 2.94E + 2.82$]를 유지하는 것으로 보아 이 과정에서 $\text{Ni}(0)$ 이 $\text{Ni}(\text{II})$ -화합물로 산화되는 것으로 보인다. 그러나 Fig. 3에서 정류상태의 전류는 -0.45~0.10 V 사이에서는 $\{dI_{\text{ss}}/dE\}_{E \leq 0.1\text{V}} = 5.5$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/V 이나, 0.10~0.90 V 사이에서 $\{dI_{\text{ss}}/dE\}_{E \geq 0.1\text{V}}$ 는 크게 감소하여 0에 접근하고 있다. 그러므로 0.10~0.90 V 사이의 전위에서는 전위에 대한 전류의 변화율 $\{dI_{\text{ss}}/dE\}_E$ 이 거의 일정하다고 할 수 있을 것이다. 반응(3)에 의한 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 생성은 전극전위에 의존하는 반응이지만, 반응(4)에 의한 NiO 의 생성은 전극전위에 의존하지 않는 반응이다. 그러므로 Fig. 3의 $I_{\text{ss}}-E$ 관계는 -0.45~0.10 V 사이에서는 주로 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 생성되지만 0.10~0.90 V 사이에서는 NiO 가 주로 생성됨을 보여주고 있다. pH가 다른 용액에서도 유사한 현상이 관

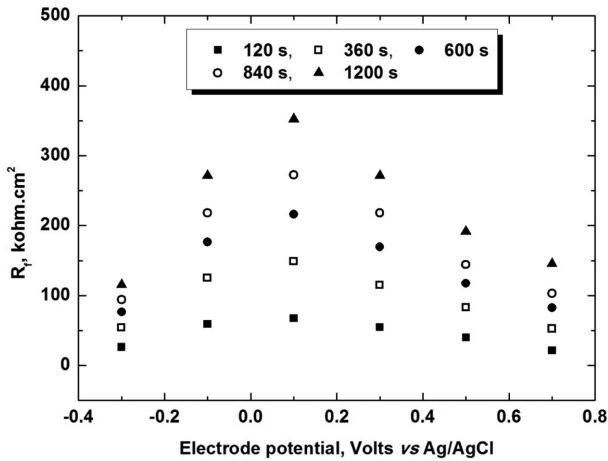


Figure 4. Resistance of the oxide-film against the applied potential after intervals of 120 sec. electrolysis at each potential in borate buffer solution (pH = 8.20).

Table 2. Results of linear fitting in Fig. 4

Time s	-0.5~0.1 V		0.1~0.8 V		E_{\max} V
	Slope	Int.	Slope	Int.	
120	118	62	-77	77	0.077
240	194	100	-128	125	0.077
480	317	163	-192	202	0.077
600	375	192	-227	237	0.075
720	429	219	-259	270	0.075
1080	571	288	-337	360	0.079
1200	607	306	-350	380	0.077

찰되었다.

Fig. 4는 부동화 영역의 일정 전극전위에서 생성되는 피막의 저항을 120 초 간격으로 측정하여 나타낸 것이다. 낮은 전극전위에서는 저항이 증가하였으나 약 0.1 V를 지나면서 저항이 감소하는데 이는 Fig. 3의 경향과 유사하다. Table 2는 Fig. 4을 선형 접합하여 얻은 기울기와 절편을 나타낸 것이며 0.08 V 부근에서 피막의 저항이 최대값을 보이고 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가할수록 E_{\max} (0.08 V) 이하의 전극전위에서는 저항증가율이, E_{\max} 이상의 전극전위에서는 저항감소율이 증가하였다. 보고된 문헌에 의하면 Ni(OH)₂와 NiO의 비저항(resistivity)은 각각 3.5×10^8 ohm.cm와 2.2 ohm.cm로 Ni(OH)₂의 비저항이 NiO의 비저항보다 약 10^8 배 크다.^{8,19} 이러한 비저항의 차이는 Fig. 4와 Table 2에서 E_{\max} (0.08 V)를 중심으로 나타나는 저항증가율, 저항감소율의 증가 현상을 잘 설명하고 있다. 즉 E_{\max} (0.08 V) 이하의 전극전위에서는 반응식(3)에 따라 Ni(OH)₂가 주로 생성되어 저항증가율이 증가하지만 전극전위가 E_{\max} 보다 커지면 반응식(4)에 의해 NiO의 생성이 증가하여 저항감소율이 증가하고 있는 것

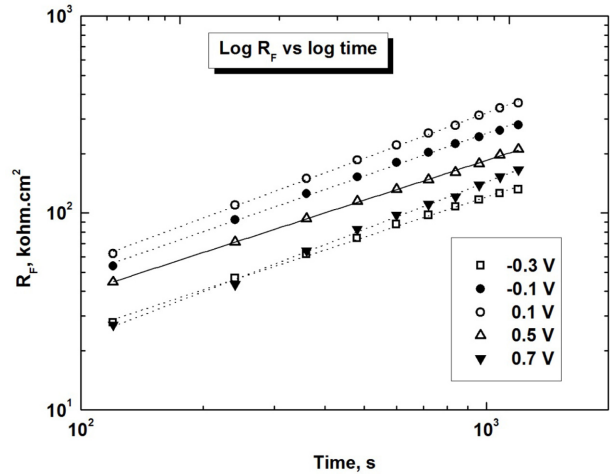


Figure 5. Curves of the logarithmic film-resistance against the logarithmic time(up to 1200 sec.) in borate buffer solution (pH = 8.20).

Table 3. Results of linear fitting in Fig. 5

E_{app} , V	Slope	Int.	R^2
-0.3	0.67	0.06	0.998
-0.1	0.71	0.26	0.998
0.1	0.76	0.22	0.999
0.3	0.71	0.26	0.998
0.5	0.67	0.26	0.999
0.7	0.80	0.23	0.997

이다.

Fig. 5는 일정 전극전위에서 시간에 따라 변하는 피막의 저항을 로그 눈금(logarithmic scale)으로 나타낸 것이며, Table 3은 Fig. 5의 선형접합으로부터 얻은 기울기와 절편이다. 산화 피막이 대수함수의 성장속도에 따라 경우 전류의 변화는 Fig. 2와 같이 (5)식에 따라 감소하지만, 피막의 저항(R)은 반응시간이 증가하면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 (6)식에 따라 증가할 것이다. 저항의 증가율 역시 예측했던 대로 0.1 V 부근에서 가장 크게 관측되었다.

$$R = Bt^m \text{ (or } \log R = \text{const.} + m \log t) \quad (6)$$

Fig. 4와 유사한 방법으로 일정 전극전위에서 120 초 간격으로 측정한 축전용량으로부터 산출한 산화 피막의 두께($\delta = \epsilon \epsilon_0 / C$)를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 기초하여 일정한 시간(120 초, 240 초, 등등)에서 전극전위의 변화에 대한 두께 변화율의 기울기와 절편을 Table 4에 나타내었으며, 일정 전위에서 시간에 따라 변하는 피막 두께 변화율에 대한 기울기와 절편은 Table 5와 같다. $\delta = \epsilon \epsilon_0 / C$ 에서 ϵ_0 는 진공 유전율(vacuum permittivity, 8.854×10^{-14} Fcm⁻¹) ϵ 는 산화 피막의 유전상수(dielectric constant)로 문헌에 보

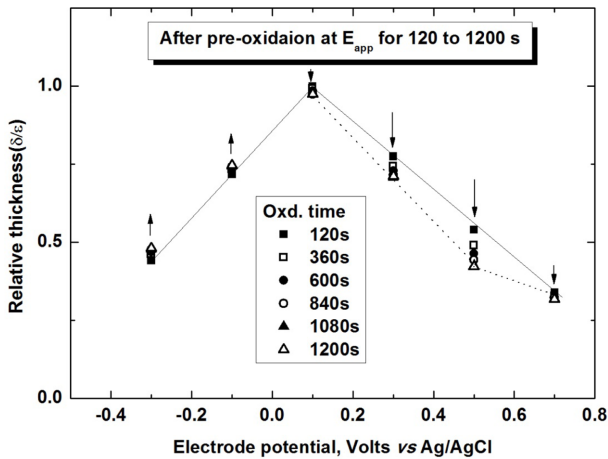


Figure 6. Relative thickness (δ/ϵ) of the oxide-film against the applied potential at the different oxidation time.

고된 NiO의 유전상수는 11.9 이지만,¹⁸ Ni(OH)₂의 유전상수는 알려져 있지 않다. 따라서 Fig. 6의 relative thickness는 0.1 V 전극전위에서 120 초 동안 산화시켰을 경우 최고 값을 나타내는 δ/ϵ 를 1로 잡은 후, 이에 대한 상대적인 값으로 나타내었다. Fig. 6에서 0.1 V 이상의 전극 전위를 걸어 주었을 경우에 나타나는 변화를 더 자세히 파악하기 위하여 0.1 V 전극 전위 간격으로 120 초 동안에 변하는 피막의 상대적 두께를 Fig. 7에 도시하였다.

Fig. 6에서 전극전위의 증가에 따라 증가하던 피막의 두께가 0.1 V 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 이 경향은 Fig. 3의 전류의 변화, Fig. 4의 저항의 변화 경향과 유사하다. 그러나 전극전위가 낮은 초기 부동화 영역(-0.5 ~ -0.1 V)에서 반응시간이 증가할 때 피막저항의 증가율은 증가하였지만(Table 2 참조), Table 4에서 두께의 증가율은 감소하였다. 이는 초기 부동화 영역에서 비저항이 큰 Ni(OH)₂가 주로 생성되지만 전극 전위가 증가하면서 비저항이 작은 NiO의 생성량이 상대적으로 증가하기 때문일 것이다.

Table 5. Linear fitting results of log (rel. thickness) versus log (time) in Fig. 6

E_{app} , V	Range, s	Slope	Int.	R^2
-0.3	to 1200	0.0355	-0.427	0.994
-0.1	to 1200	0.0159	-0.176	0.991
0.1	to 1200	-0.013	0.029	0.924
0.3	to 1200	-0.040	-0.026	0.985
0.5	$t < 480$	-0.093	-0.074	0.997
0.5	$t > 480$	-0.132	0.03	0.995
0.7	$t < 480$	Av. 0.33	SD 0.01	
0.7	$t > 480$	-0.035	-0.39	0.939

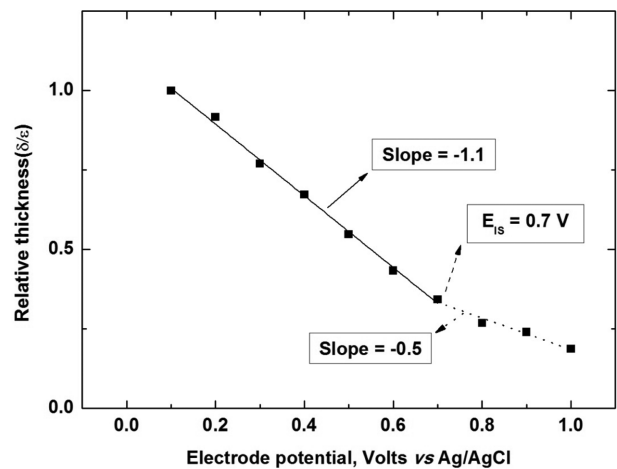


Figure 7. Relative thickness (δ/ϵ) of the oxide-film against the applied potential after 120 sec. oxidation at each potential.

Table 5에서 0.5 V와 0.7 V의 경우 반응시간에 대한 두께의 변화 경향이 480 초를 기준으로 하여 서로 다른 것을 볼 수 있다. 이는 전극전위가 높은 부동화 영역(> 0.1 V)에서 전극전위가 증가하면 앞에서 언급한 NiO(OH)가 생성되는 새로운 산화반응이 일어나기 때문으로 보인다. Fig. 7에서 $d\delta/dE$ 가 0.7 V(E_{is})에서 크게 바뀌는 것으로 보아 0.7 V

Table 4. Linear fitting results of the relative thickness against the electrode potential in Fig. 6

Time s	-0.5~-0.1 V			0.1~0.7 V			E_{is} V
	Slope	Int.	R^2	Slope	Int.	R^2	
120	1.31	0.86	0.995	-1.11	1.11	0.998	0.10
240	1.28	0.86	0.997	-1.13	1.11	0.993	0.10
360	1.27	0.86	0.998	-1.16	1.12	0.999	0.11
480	1.25	0.86	0.998	-1.28	1.12	0.999	0.10
600	1.24	0.86	0.998	-1.30	1.12	0.999	0.09
720	1.23	0.86	0.998	-1.32	1.12	0.999	0.10
840	1.22	0.86	0.998	-1.33	1.11	0.999	0.10
980	1.21	0.86	0.998	-1.35	1.11	0.999	0.10
1080	1.21	0.86	0.998	-1.37	1.11	0.999	0.10
1200	1.21	0.86	0.998	-1.38	1.12	0.998	0.10

이상에서는 Ni(OH)가 주로 생성되는 것으로 보인다.

Mott-Schottky 분석 Single- and Multi-frequency measurement

금속/산화피막/전해질의 경계에서 나타나는 반도체의 성질을 규명하기 위하여 Mott-Schottky 이론을 적용하였다. 산화피막이 p-형 반도체일 경우 축전용량과 전극전위 사이에 (7)식과 같은 Mott-Schottky 방정식이 성립한다.²⁰ 금속의 부동화로 인한 산화피막이 반도체 성질을 나타낼 경우에 측정되는 축전용량(C)은 산화피막과 전해질의 경계 면에 생기는 공간전하(space charge) 결핍 층(depletion layer)의 축전용량(C_{SC})과 Helmholtz 층의 축전용량(C_H)이 직렬로 연결되어 1/C = 1/C_H + 1/C_{SC}의 관계가 성립하며, (1/C)² = (1/C_H)² + (1/C_{SC})² + (2/C_HC_{SC})이다. 그러나 도핑(doping) 하여 만든 전형적인 반도체의 경우 C_{SC} << C_H가 성립하여 Helmholtz 축전용량 C_H를 포함하는 항은 무시할 수 있어 (1/C)² = (1/C_{SC})² 이므로 (7)식을 (8)식과 같이 표현할 수 있다.^{1,3}

$$C_{SC}^{-2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_A} \left(E_{app} - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (7)$$

(for p-type semiconductor)

$$C^{-2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_A} \left(E_{app} - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (8)$$

(for p-type semiconductor)

여기서 N_A(acceptor, 받개)는 전하 운반체의 농도, ε은 부동화막의 유전상수(dielectric constant), ε₀는 진공유전율(vacuum permittivity, 8.854×10⁻¹⁴ Fcm⁻¹), q는 운반체의 전하(전자의 경우 1.602×10⁻¹⁹ coul.), k는 Boltzmann 상수(1.38×10⁻²³ J/deg.), T는 절대온도, E_{fb}는 평활 전위(flatband potential)이다. (8)식의 기울기(dC⁻²/dE_{app} = -2/εε₀qN_A)로부터 N_A를 구하고, (C⁻²) = 0 일 때의 외삽한 전극전위로부터 E_{fb}를 구한다.

Mott-Schottky 식을 적용하는 대부분의 연구는 1 kHz의 단일 주파수를 사용하고 있다. 그 경우 경계 면의 축전용량은 임피던스의 허수(Z_{imag})를 이용하여 C = 1/(2πfZ_{imag}) 으로부터 얻는다. Fig. 8은 단일 주파수 기법의 Mott-Schottky plots이며 Fig. 8로부터 얻은 결과를 Table 6에 요약하였다. C = (1/2πfZ_{imag})이므로 주파수가 증가하면 C가 감소하여 C⁻²의 값이 증가하므로 Mott-Schottky plots의 기울기의 절

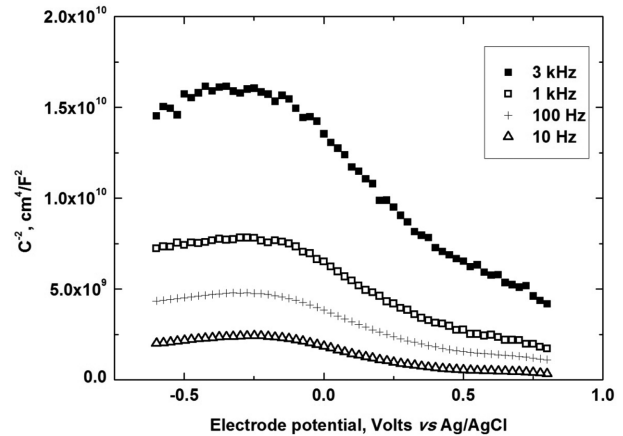


Figure 8. Mott-Schottky plots at different frequencies of the oxidized film formed at the constant potential (0.5 V) during 120 sec. Single frequency measurements.

대값은 증가할 것이다. Fig. 8는 이러한 예상과 일치하고 있으며 Mott-Schottky plots의 기울기가 음수로 나타나기 때문에 Ni에 형성되는 산화 피막은 p-형 반도체 성질을 가질 것이다. 단일 주파수 기법이 다중 주파수 기법보다 측정의 편리성 때문에 많은 연구자들이 단일 주파수 기법을 선호하고 있지만 단일 주파수 기법을 사용하기 위해서는 산화피막의 조성이 동일하다고 가정이 전제되어

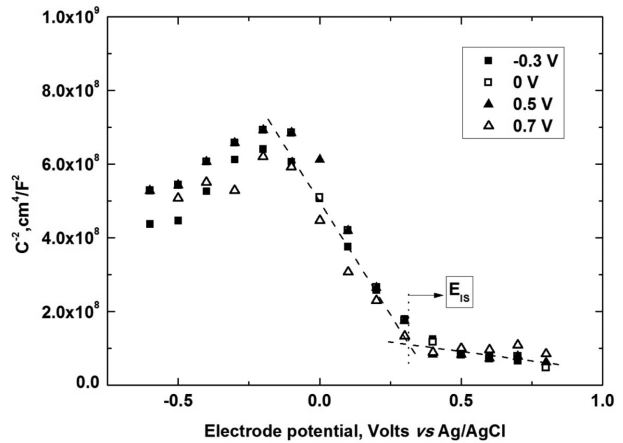


Figure 9. Mott-Schottky plots of the oxidized film formed by the different potential (-0.3~0.7 V) during 120 sec. Multi-frequency measurements.

Table 6. The frequency dependence of Mott-Schottky plots by single frequency measurements

Freq. Hz	0.5 V, 120 s				0.1 V, 120 s			
	slope	N _A , cm ⁻³	E _{IS} , V	E _{fb} , V	slope	N _A , cm ⁻³	E _{IS} , V	E _{fb} , V
3 k	-1.69×10 ¹⁰	7.01×10 ²⁰	0.36	0.80	-1.28×10 ¹⁰	9.26×10 ²¹	0.37	0.76
1 k	-9.55×10 ⁹	1.24×10 ²¹	0.36	0.62	-8.94×10 ⁹	1.32×10 ²¹	0.33	0.64
100	-1.70×10 ⁹	6.97×10 ²¹	0.34	0.70	-6.25×10 ⁹	1.90×10 ²¹	0.33	0.61
10	-3.67×10 ⁹	3.23×10 ²¹	0.34	0.50	-4.66×10 ⁹	2.54×10 ²¹	0.31	0.41

Table 7. The parameters in Mott-Schottky plots by multi-frequency measurements

E(120 s),V	Slope ($\times 10^9$)	Int. ($\times 10^8$)	R ²	N _A , 10 ²¹ cm ⁻³	E _{IS} , V	E _b , V
-0.3	-1.18	4.96	0.996	10	0.33	0.42
0.0	-1.26	5.40	0.996	9.4	0.33	0.43
0.5	-1.37	5.68	0.974	8.6	0.35	0.41
0.7	-1.19	4.70	0.971	9.9	0.35	0.40
Av. \pm SD	-1.25 \pm 0.08	5.2 \pm 0.4		9.5 \pm 0.6	0.34 \pm 0.01	0.42 \pm 0.01

야 한다. Ni과 같이 산화피막의 조성이 전극 전위에 따라 변할 경우 다중 주파수 기법을 사용하는 것이 피막의 전기적 성질을 이해하는데 효과적일 수 있다.

Fig. 9는 부동화 영역 안에서 서로 다른 전극 전위(-0.3, 0.0, 0.5, 0.7 V)를 120 초 동안 걸어 주어 생성한 산화피막에 대하여 진폭 10 mV의 교류 성분을 10 kHz에서 0.1 Hz 까지 인가해준 다중주파수기법으로 측정된 Mott-Schottky 도시(plots)이다. Fig. 9로부터 구한 인자들을 Table 7에 나타내었다. Fig. 9의 측정에서 사용한 각 산화피막에 대하여 -0.2~0.3 V 사이의 서로 유사한 평균 기울기는 Table 7과 같이 $S_1(-1.25 \times 10^9 \text{ F}^{-2}\text{V}^{-1}\text{cm}^4 \pm 0.64\%)$ 이었으나 0.3~0.8 V 사이의 평균 기울기는 $S_2(-8.8 \times 10^8 \text{ F}^{-2}\text{V}^{-1}\text{cm}^4 \pm 70\%)$ 이었다. S_1 과 S_2 가 음의 값인 것은 산화피막이 p-형 반도체임을 의미하며, S_1 과 S_2 가 확연하게 다른 것은 앞에서 논의한 것처럼 Ni의 산화피막의 조성이 부동화가 진행되는 과정에서 변하고 있기 때문이다. 그러나 S_2 의 오차가 $\pm 70\%$ 로 큰 것으로 보아 이 단계에서 정량적인 자료를 산출하기는 적합하지 않으며 S_2 에 대하여 좀 더 이해를 하기 위해서는 산화피막에 대한 추가적인 연구가 필요할 것이다.

Fig. 7에서 논의한 바와 같이 0.7 V 이하의 부동화 영역에서 생성된 산화피막의 주성분을 NiO로 가정하면 Fig. 9의 기울기 S_1 으로부터 전하운반체의 농도, N_A 는 $(9.5 \pm 0.6) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 따라서 -0.3~0.7 V 사이에서 생성된 산화피막은 유사한 구조일 것이다. 주성분인 NiO는 Ni과 경계면을 이루지만 NiO가 전해질 용액과 접한 경계면은 Ni(OH)₂가 되고 전극전위가 증가하면 Ni(OH)₂는 NiO(OH)로 산화되는 것으로 알려져 있다.^{3,5,8} 따라서 Fig. 9에서 보인 -0.3 V에서 0.7 V 사이에서 산화된 피막의 경우에는 전극과 전해질 사이의 경계는 Ni/NiO/Ni(OH)₂/Electrolyte와 같은 조성으로 이루어 졌을 것이다. 그러나 전극전위가 0.7 V 이상으로 증가하면 Ni(OH)₂가 산화되어 경계 면의 조성이 Ni/NiO/NiO(OH)/Electrolyte으로 바뀔 것으로 예상된다.

전해반응에 의한 NiO와 공기 중에서 열 산화(thermal oxidation)에 의한 NiO를 비교 측정한 다른 연구에 의하면 Mott-Schottky plots에서 기울기 S_1 과 S_2 가 관측되는 경우는 전해에 의한 산화피막의 경우에 나타나는 현상이다.³ 그러므로 전해반응이 일어나는 이 경우 Ni(OH)₂/Electrolyte 또는

NiO(OH)/Electrolyte의 경계 면에서 발생하는 공간전하 결핍층의 영향 때문에 Fig. 9과 같은 Mott-Schottky plots에서 두 개의 기울기 S_1 , S_2 가 나타나는 것으로 보인다.

결론

약한 염기성 borate 완충용액에서 Ni의 부동화 피막은 낮은 전극전위에서 Ni(OH)₂가 생성된 후 전극전위가 증가하면서 NiO로 변화하였다. 생성되는 산화피막은 대수함수 속도 법칙에 따라 성장하였으며 전극전위가 0.1 V 일 때 피막의 두께가 최대 값을 보였다. 0.7 V 이하의 전극전위에서는 Ni 전극과 용액의 경계면은 주로 Ni/NiO/Ni(OH)₂/Electrolyte로 구성되어 있으며, 전극전위가 0.7 V 이상이 되면 Ni(OH)₂가 NiO(OH)로 산화되어 Ni/NiO/NiO(OH)/Electrolyte이 구성되어 있는 것으로 보인다. 이때 생성되는 산화피막은 두 경우 모두 Mott-Schottky 식이 적용되는 p-형 반도체의 전기적 특성을 보였다.

Acknowledgments. 본 연구는 2013년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

- Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 69.
- Nakaoka, K.; Ueyama, J.; Ogura, K. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 93.
- Jang, H.; Park, C.; Kwon, H. *Electrochim. Acta.* **2005**, *50*, 3503.
- Darowocki, K.; Krakowiak, S.; Slepski, P. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2204.
- Medway, S. L.; Lucas, C. A.; Kowal, A.; Nichols, R. J.; Johnson, D. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 172.
- Iida, M.; Ohtsuka, T. *Corr. Sci.* **2007**, *49*, 1408.
- Menga, G.; Suna, F.; Shao, Y.; Zhang, T.; Wang, F.; Dong, C.; Li, X. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2575.
- Grubac, Z.; Petrovic, Z.; Katic, J.; Metikos-Hukovic, M.; Babic, R. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *645*, 87.
- Park, K.; Ahn, S.; Kwon, H. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1662.

10. Albu, C.; Deconinck, D.; Hotoiu, L.; Deconinck, J.; Topa, V. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 114.
 11. Massoud, T.; Maurice, V.; Klein, L.H.; Wiame, F.; Marcus, Philippe. *Corr. Sci.* **2013**, *69*, 245.
 12. Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2013**, *57*(5), 533.
 13. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(4), 380.
 14. Kim, J.; Pyun, S. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1863.
 15. Gebert, A.; Wolff, U.; John, A.; Eckert, J.; Schultz, L. *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *299*, 125.
 16. Flis, J.; Flis-Kabulska, I.; Zkrczyski, T. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1810.
 17. Chung, S.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*(1), 47.
 18. Rao, K. B.; Smakula, A. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 1031.
 19. Chen, H.; Lu, Y.; Hwang, W. *Thin Solid Films* **2006**, *498*, 266.
 20. Peskov, Y. V. Electric double layer on semiconductor electrode. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J.O'M., Conway, B.E., Yeager, E., Eds.; Plenum Press: New York, 1980; Vol. 1, Chapter 6.
-