금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 21. No. 2. June 1988
〈연구논문〉

# 결정의 발생속도식과 성장속도식의 해석에 기초한 광택니켈도금의 새로운 메카니즘

박병각·송재설·김창진*

영남대학교 이과대학
*대구대학교 이공대학

# A New Mechanism of Bright Nickel Plating on the Ground of Analysis of Rate equation of Nucleafion and Growth

B. K. Park · J. S. Song · C. J. Kim*

Dept. of Chem., Yeungnam University, Kyungsan, Korea
* Dept. of Chem., Daegu University, Kyungsan, Korea

## ABSTRACT

The bright nickel electroplatings were carried out in the Watt bath containing a soluble saccharin as class I brightner and para substituted benzaldehydes as class II one. Extended Hückel MO calculation was done and polarization was measured to examine between $\pi$-electron density and the brightness. The correlation is also investigated between $\pi$-electron density of oxygen atom of aldehyde group and slope of polarization curve. As a result of the analysis of rate equation of nucleation, the surface energy of the deposited particle was obtained from the slope of the plot of $\ell nI$ against $1/\eta^2$, and also the rate equation of nucleation found to influenced on the brightness. Furthermore the rate equation of growth for the deposited neucleus found to influenced on the levelling on the basis of adsorption theory. We have proposed the general electroplating mechanism that is applied to all other electroplating but nickel one. The above elucidated mechanism can be extended to the all electroplating other than bright nickel electroplating.

## 1. 서 론

광택니켈도금에서 광택제는 일반적으로 제 1종 제 2 종 두가지를 사용하며 이들을 동시에 첨가하여 도금을 실시하고 있다. 제 1 종 광택제는 C=C-$SO_2$, C=C-C-$SO_2$, C≡C-C-$SO_2$의 구조를 가진 부피가 큰 유기화합물을 주로 사용한다.[1] 이러한 물질들은 도금의 pitting, tensile stress 등을 줄여주는 역할을 하고[2] 제 2 종의 광택제를 쉽게 용해시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.[3] 또한 이들은

니켈음극에서 수소첨가분해반응(hydrogenolysis) 을 하여 탄소 혹은 탄소질의 물질과 $SO_3^{2-}$ 음이온으로 되며 그후 $S^{2-}$로 되어 $S^{2-}$가 음극에 같이 도금되는 것으로 알려져 있다.[4]

제 2 종 광택제로는 C=O, C=C, C=N, C≡C, C≡N 등의 구조로 $\pi$전자를 가진 불포화탄화수소계를 많이 사용하며[5] 이러한 물질들이 광택과 평활화에 기여하는 것으로 알려져 있다.[6] 또한 음극의 분극과 결정배열의 상관성 연구에서 Danies등은 음극분극을 크게하는 유기화합물이 결정이 작고 불규칙한 배열을 가진다는 것을 X-Ray로 확인한 바 있고,[7] Shimizu 등은 Pyridine 치환체들을 사용하여 음극분극곡선을 측정하고 그 기울기와 도금효과(광택도 및 평활도)와의 관계에서 분극곡선의 기울기가 적을수록 도금효과가 좋아진다는 것을 보고한 바 있다.[8]

필자들은 제 2 종 광택제로 사용되는 대부분의 유기화합물들이 $\pi$-전자를 가지고 있으므로 $\pi$전자밀도와 도금의 광택도 및 평활도 사이에 상관성이 있을 것으로 예상하여 Pyridine 치환체들을 제 2 종 광택제로 사용한 연구에서 이들 사이에 상관성이 있음을 보고한 바 있다.[9]

니켈도금의 광택기구에 대한 정량적인 해석이 아직 정립되어 있지 않은 실정이어서 본연구에서는 제 1 종 광택제로 -C-$SO_2$의 구조를 가진 용성 Saccharin을 고정시키고 제 2 종 광택제로 -C=O의 구조를 가진 Benzaldehyde para위치 치환체 (X: $CH_3$, $OCH_3$, OH, Cl, CN, H)를 사용하여 구리시편에 각각 도금을 실시하고 치환기에 따른 Aldehyde기 산소원자의 $\pi$전자밀도와 광택도, 평활도 그리고 분극곡선의 기울기와의 상관성 여부를 조사하고, 결정핵 발생속도식을 해석하여 결정핵의 표면에너지를 구하고 아울러 흡착이론에 입각한 결정핵 성장속도식을 해석하여 광택메카니즘을 설명하고져 한다.

## 2. 이 론

### 2.1 결정핵 발생속도

전기화학 반응에서 결정핵 발생속도를 전류단위로 나타내면[10]

$$I = K \exp\left(-\frac{\triangle G^*}{kT}\right)$$

로 표시된다. 여기서 K는 상수이고 k는 Boltgman 상수, $\triangle G^*$는 핵생성의 활성화 자유에너지로서

$$\triangle G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^2 V^2}{(z \cdot e_0)^2 \eta^2} \quad \cdots\cdots (2)$$

이다. V는 한개 입자의 부피, $\sigma$는 표면 에너지, $\eta$는 과전압이다.

일정한 온도(T)에서 일정한 전하량(z)을 가진 이온이 일정한 부피(V)의 핵으로 동시에 발생한다고 가정하면 결정핵 발생속도는

$$I = K \exp\left(-\frac{k_1 \sigma^3}{\eta^2}\right) \quad \cdots\cdots (3)$$

이 된다. 여기서 $k_1$은

$$k_1 = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{V^2}{(z, e_0)^2 kT}$$

으로서 상수가 된다.

따라서 결정핵 발생속도는 $\sigma^3/\eta^2$에 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. 즉 $\sigma$가 적을수록 $\eta$가 클수록 결정핵발생속도는 증가된다.

### 2.2 결정핵 성장속도

결정핵이 반경 r인 구라고 가정하면 한개의 핵이 성장하는 속도식은 일반적으로 전전류량 I로서 다음과 같다.[11]

$$I = 2\pi i^3 \left(\frac{M}{z \cdot F \cdot \rho}\right)^2 t^2$$

여기서 i는 단위면적당 유입되는 전류, M은 결정의 원자량, $\rho$는 결정의 밀도, z는 이온의 하전량, F는 Faraday 상수이다. 같은 전하량(z)을 가진 이온이 동일 밀도($\rho$)를 가진 핵으로 발생되어 같은 시간(t)내에 성장했다고 가정하면 (4) 식은

$$I=ki^3 \quad \cdots\cdots (5)$$

이 된다. 여기서 k는

$$k=2\pi\left(\frac{M}{z\cdot F\cdot\rho}\right)^2 t^2$$

으로서 상수가 된다. 따라서 결정핵 성장속도는 단위면적당 유입되는 전류 $i^3$에 비례함을 알 수 있다.

### 2.3 π전자밀도의 계산

para위치에 여러기($CH_3$, $OCH_3$, Cl, CN, OH, H)로 치환된 para benzaldehyde들의 aldehyde기 산소원자의 π전자밀도를 구하기 위하여 확장분자궤도이론(Extended Hückel Theory)을 적용하였다.[12] 즉 분자궤도함수는 원자가전자의 1차결합으로 표시된다.

$$\Psi=\sum_i C_i\phi_i \quad \cdots\cdots (6)$$

여기서 유도된 영년행열식은 다음과 같다.

$$\det\left|H_{ij}-S_{ij}E\right|=0 \quad \cdots\cdots (7)$$

(7)을 풀어서 고유치와 고유벡터를 계산한다. α번째 분자궤도함수에서 i원자궤도함수의 전하 $Qi\alpha$는

$$Q_{i\alpha}=2\,C_{i\alpha}\sum C_{j\alpha}S_{ij} \quad \cdots\cdots (8)$$

와 같다. 여기서 j는 i원자궤도함수와 인접하고 있는 원자궤도함수를 나타낸다. r원자의 π전자밀도는

$$q_{\pi,r}=\sum_{\alpha}^{occ} Q_{\pi\alpha} \quad \cdots\cdots (9)$$

이다. 또 r원자의 알짜전하(Net Charge) $Q_r$는

$$Q_r=\sum_{i=1}^{n} q_{r,i}-N_{VE} \quad \cdots\cdots (10)$$

이다. 여기서 $q_{r,i}$는 r 원자에 속하는 i원자궤도함수의 전자밀도이고 $N_{VE}$는 r 원자의 원자가 전자수이다.

## 3. 실 험

### 3.1 도금액과 조건[13]

실험에 사용한 모든 시약은 Shinyo제 1급, 구리시편은 시판되는 구리판을 1.5×3.0cm로 절단하여 사포 #1000으로 연마하고 알카리용액과 산용액에서 각각 탈지 하였다. 니켈판은 전해용을 사용하였고 전해액 조성은 $NiSO_4\cdot 6H_2O$ 240g/ℓ, $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 60g/ℓ, $H_3BO_3$ 30g/ℓ, 제1종 광택제로 사용한 용성 Saccharin 3g/ℓ 그리고 제2종 광택제로 사용한 para benzaldehyde치환체를 각각 $3.0\times10^{-3}$M 용액으로 만들고 이때 pH는 4.1로 하였다. 도금을 실시할 때 전류밀도는 3.0A/dm² 액온은 55℃이었다. 전류는 Beckman Digital Volt-Ampere Meter로 측정하고 가변저항을 이용하여 전류를 조절하였다.

### 3.2 표면거칠기 및 분극측정

도금된 시편의 표면거칠기는 Kasaka Laboratory Ltd제 표면거칠기 시험장치로 측정하였다. 또한 제2종 광택제에 따른 분극측정은 Cu wire를 유리관에 넣어 epoxy로 고정시킨 구리음극과 백금 wire로 된 백금양극 그리고 포화칼로멜전극을 기준전극으로 사용하여 50℃에서 Yanaco P-1000 Potentiostat로 측정하였다.

## 4. 결과 및 논의

확장분자궤도법(EHT)으로 계산한 치환기에 따른 para benzaldehyde치환체들의 Aldehyde기 산소원자의 π전자밀도와 알짜전하는 그림1과 같다.

그림1에서 Benzaldehyde의 para위치 치환기가 OH > $OCH_3$ > $CH_3$ > Cl > H > CN으로 됨에 따라 Aldehyde group 산소원자의 π전자밀도 및 알짜전하가 증가함을 볼 수 있다. 또한 도금된 시편을 표면거칠기 시험장치로 측정한 표면거칠기 정도는 그림2와 같다.

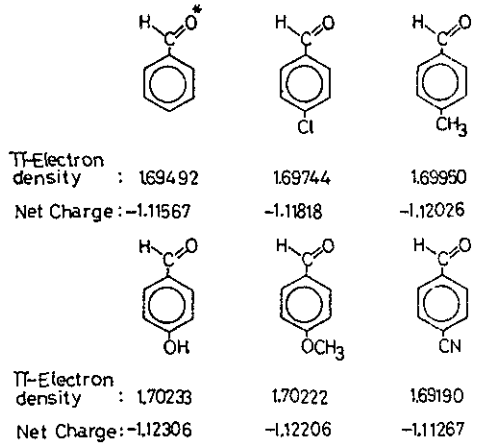



Fig. 1 $\pi$-Electron density and net charge of oxygen atom of aldehyde group

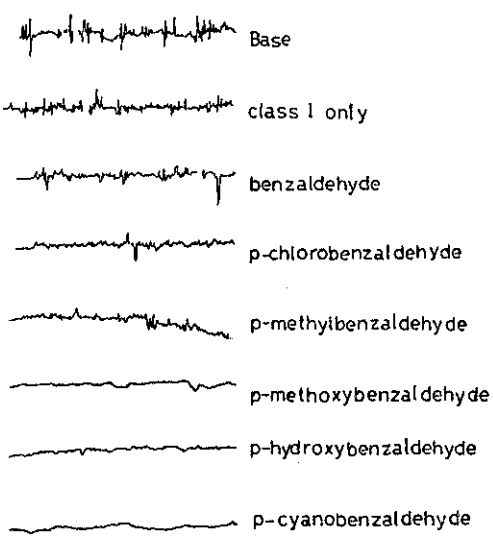



Fig. 2 Degree of levelling

그림2에서 para benzaldehyde의 치환기가 CN>OH>$OCH_3$>$CH_3$>Cl>H>non Class II Brightner의 순서로 표면의 평활화가 향상됨을 볼 수 있다. 그리고 표면의 광택도는 육안으로 판별하였으며 광택도 역시 위와같은 순서로 일치함을 볼 수 있었다.

또한 potentiostat로 측정한 para substituted benzaldehyde용액의 current-overpotential의 polarization curve는 그림3과 같다.

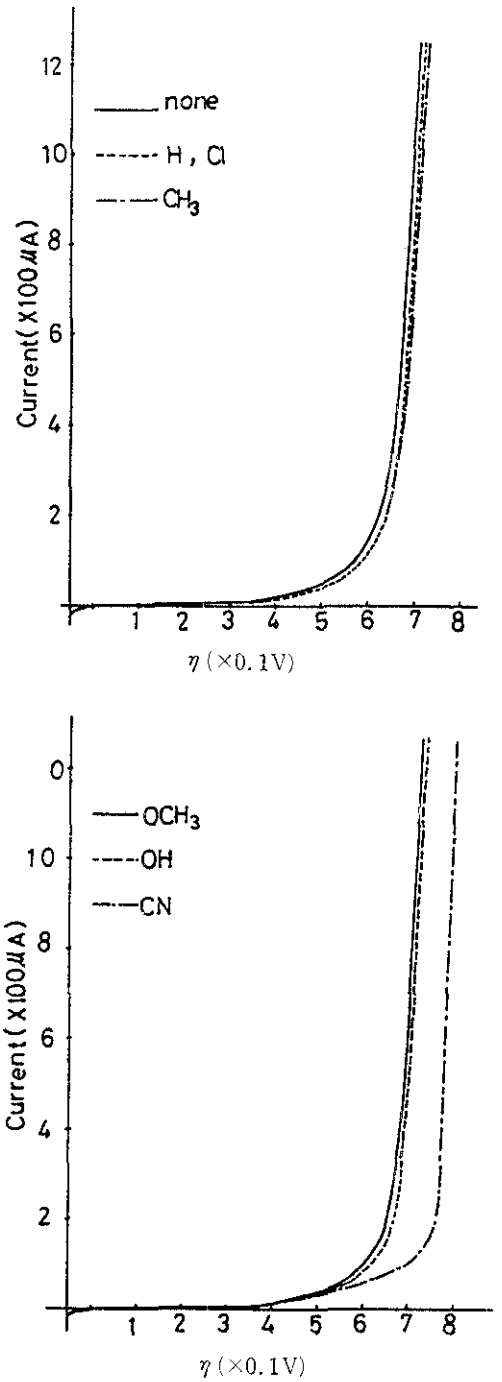
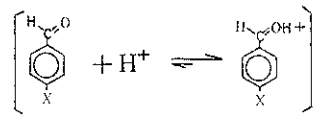



Fig. 3 Polarization curve

그림 3에서 Aldehyde기 산소원자의 π전자밀도가 증가함에 따라 분극이 증가되고 있음을 볼 수 있으며 polarization curve의 기울기를 구하기 위하여 η대 logi를 취하면 그림4와 같다.

그림4에서 para benzaldehyde치환체들의 치환기가 CN>OH>$OCH_3$>$CH_3$>Cl>H>none class II brightner의 순서로 기울기가 감소함을 볼 수 있는데 이것은 Shimizu등이 Pyridine치환체들에 관하여 보고한 경향과 일치하고 있다.[8]

또한 Longuet-Higgins등은[14] π전자밀도와 염기도와의 관계에서 π전자밀도가 증가하면 염기도가 증가된다고 보고한 바 있는데 이것은 π전자밀도가 증가하면



의 평형이 오른쪽으로 기울어 양이온 형성이 용이해지고 따라서 분극이 조장된다고 볼 수 있다.

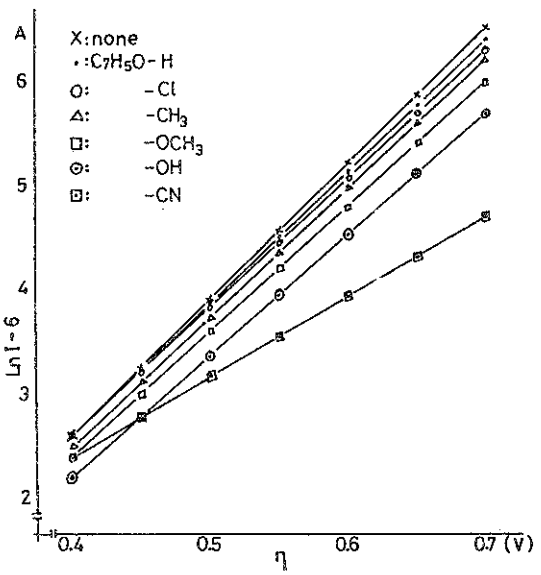



Fig. 4 Lnl against η

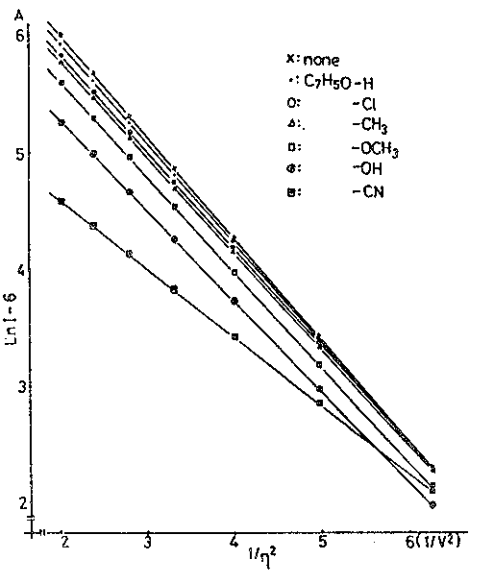



Fig. 5 Lnl against $1/\eta^2$

Table 1. π− electron density of oxygen atom of aldehyde group, Slope of polalization curve, Degree of levelling and brightness

| para substituents | π-electron density | slope of polarization curve | Degree of levelling | Degree of brightness |
|---|---|---|---|---|
| $C_7H_5O$-CN | 1.69190 | 7.646 | 1 | 1 |
| -OH | 1.70233 | 11.633 | 2 | 2 |
| $-OCH_3$ | 1.70222 | 12.180 | 3 | 3 |
| $-CH_3$ | 1.69950 | 12.338 | 4 | 4 |
| -Cl | 1.69744 | 12.359 | 5 | 5 |
| -H | 1.69492 | 12.650 | 6 | 6 |
| | | 12.897 | 7 | 7 |

Table 1에 $\pi$전자밀도, 알짜전하, 치환기에 따른 분극곡선의 기울기, 평활도순서 및 광택도 순서를 총괄하였다.

Table 1에서 보면 치환기가 CN인 것을 제외하고는 Aldehyde산소원자의 $\pi$전자밀도및 알짜전하가 증가할수록 평활도 및 광택도가 향상되고 있음을 볼 수 있는데 이것으로 광택제의 $\pi$전자밀도와 광택도 및 평활도가 서로 상관성이 있다는 것을 알 수 있고, $\pi$전자밀도가 증가할수록 분극곡선의 기울기가 감소되어 분극이 조장되고 있음도 알 수 있다.

발생되는 결정핵의 표면에너지를 구하기 위하여 (3) 식에 자연대수를 취하면

$$\ln I = \ln K - k_1 \frac{\sigma^3}{\eta^2} \quad \cdots\cdots (11)$$

으로 되며 한 물질에 대한 표면에너지 $\sigma$는 일정하므로

$$\ln I = \ln K - \frac{A}{\eta^2} \quad \cdots\cdots (12)$$

으로 나타낼 수 있으며[15] 상수 $A = k_1\sigma^3$이다. 그림3의 값들에서 lnI대 $1/\eta^2$을 최소자승법[16]을 이용하여 그림5에 나타내고 그림5에서 기울기를 구하였다.

그림5에서 구한 직선의 기울기가 $k_1\sigma^3$과 같으므로 $\sigma$값을 구할 수 있으며 $k_1$값을 구할 때 r값은 Ni의 반경0.15 Å을 그대로 사용하였다. Table 2에 치환기에 따른 산소원자의 $\pi$전자밀도와 $\sigma$값을 나타내었다. 분극곡선의 기울기가 감소하면 분극이 증가되고 $\sigma$가 감소함을 볼 수 있다. 결정핵 발생시 표면에너지 $\sigma$가 낮을수록 발생속도가 증가하므로 미세한 입자가 발생되기 쉽고 따라서 광택에 영향을 준다고 생각할 수 있으며 $\sigma$는 핵생성의 활성화 에너지에 해당된다고 볼수 있다.

또한 (5)식을 해석해 보면 결정핵 성장속도는 단위면적당 유입되는 전류$i^3$에 비례하므로 니켈이온 단독으로 전석할 때보다 유기물질이 전극에 흡착되면 i가 적어질것이므로 그림6과 같이 Cu-Base 의 凸凹부분의 확산층을 생각하면 유기물질의 확산은 凸부분보다 凹부분이 어렵다는 것을 짐작할 수 있다. 따라서 $\pi$전자밀도가 클수록 유기물질의 이온화가 용이해져 Base의 凸부분에 흡착이 증대될 것이며 凹부분에 유입되는 전류가 상대적으로 더 커질것이므로 동일시간 내에서는 결정의 성장이 더 빠르게 되어 평활화가 이루어질 것이다. 따라서 첨가된 유기화합물의 $\pi$전자밀도가 결정의 성장에 영향을 주며 평활화에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

Table 2. Values of surface energy (J/cm²)

| para substituents | $\pi$-electron density | surface energy |
|---|---|---|
| $C_7H_5O$-CN | 1.69190 | $7.350\times10^{-13}$ |
| -OH | 1.70233 | 8.098 |
| $-OCH_3$ | 1.70222 | 8.218 |
| $-CH_3$ | 1.69950 | 8.243 |
| -Cl | 1.69744 | 8.257 |
| -H | 1.69492 | 8.325 |
| none | | 8.354 |

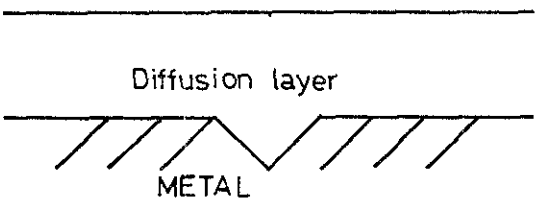



Fig. 6 Diffusion layer

## 5. 결 론

제1종 광택제(Class Ⅰ Brightner)를 고정시키고 제2종 광택제(Class Ⅱ Brightner)가 도금에 미치는 영향을 조사하였으며, 결정핵 발생속도식과 성장속도식을 해석하여 다음과 같은 얻어진 결과와 새로운 광택 메카니즘을 제안하였다.

(1) 제2종 광택제로 para benzaldehyde치환체들의 반응중심인 Aldehyde기 산소원자의 $\pi$전자밀도와 광

택도, 평활도 그리고 분극곡선의 기울기 사이에 병행성이 존재함을 알았다.

(2) 발생하는 결정입자의 표면에너지를 구하고 결정핵 발생속도식에서 표면에너지가 적을수록 발생속도가 증가되어 작은 입자가 많이 발생될 것이므로 결정핵의 발생속도가 광택에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

(3) 흡착이론에 입각한 결정의 성장속도식에서 凸부분 보다 凹부분이 유기물의 흡착이 어려울 것이므로 유입되는 전류량이 크게되어 성장이 빠르게 되며 같은 시간내에서는 더 빨리 평활해질 것이다. 따라서 결정핵 성장속도식이 평활화에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌


1. J. J. Hoekstra and D. Trivich : J. Electrochem. Soc., 111, (1964) 162.
2. R. E. Harr : Trans. Electrochem. Soc., 64, (1933) 249.
3. 金会禎 : "鍍金技術", p. 239, 대광서림, 1974.
4. L. Weisberg and W. B. Stoddard : U. S. Patent, (1936) 2,026,718.
5. H. Brown : Plating, (1968) 1047.
6. C. C. Roth and H. Leidheiser : J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 533.
7. F. Danies : J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 490.
8. 清水泰・上野活 : "제51회 강연요지집", p. 60, 금속 표면 기술협회(일본), 1975.
9. 朴柄珏 : "영남대학교 논문집", 12, (1978) 45.
10. a) J. O, M. Bockris and A. K. N. Reddy : "Modern Electrochemistry", 3rd. eddition, p. 862, Plenum Publishing Corporation, New York, U. S. A., 1977.
    b) A. T. Vagramyan and Z. A. Solovieva : "Technology of Electrodeposition", p. 63, Robert Draper LTD, Teddington, 1961.
11. 前中正雄 : "電極の化學", p. 279, 技報堂(일본), 1969
12. a) J. Sadlej : "Semi-Empirical Method of Quantum Chemistry", p. 376, Ellis Horeood Ltd, 1985.
13. 금속표면기술협회 : "금속표면 기술편람", p. 339, 신일본 인쇄주(일본), 1970
14. H. C. Longuet and Higgins : J. Chem. Phys., 18, (1950) 265.
15. S. Toschev and I. Markov : Electrochim. Acta., 12, (1967) 281.
16. 池鍾基 : "化學数學", p. 766, 형설 출판사, 1983.