

## 분극곡선에 의한 황산염 용액에서의 코발트 석출기구

백민선\* · 김기호\* · 강탁\* · 손헌준\*\*

\* 서울대학교 공과대학 금속공학과

\*\* 서울대학교 공과대학 자원공학과

### Mechanism of Cobalt Deposition using Polarization Measurements in Sulfate Solution

M. S. Paik\* · K. H. Kim\* · T. Kang\* · H. J. Sohn\*\*

\* Dep't of Metallurgical Eng., Seoul National Univ.

\*\* Dep't of Mineral and Petroleum Eng., Seoul National Univ.

Seoul, 151-742, Korea

Mechanism of cobalt deposition was investigated using the potentiodynamic and potentiostatic methods in sulfate solution of pH 4 and pH 6.4. In all experimental conditions, polarization curves showed two regions with different Tafel slopes and the reaction order of cobalt ion was varied with the pH. It is believed that the deposition mechanism depends not only on the potential but also on the pH.

#### 1. 서 론

코발트 금속은 그 자기적 성질로 인해 자기기록 매체나 영구 자석 등에 널리 이용되고 있는데 현재 쓰이고 있는 기록 매체는 그 기록 방식이 먼대기록 방식이지만 원리적으로 보면 수직기록 방식이 고밀도 기록에 유리하다.<sup>1)</sup> 수직자기 기록 매체의 제작 방법으로는 스퍼터링법, 진공증착법, 무전해도금법 및 전기도금법이 있는데 이들 제작 방법의 원리는 코발트가 석출될 때 자화용이축인 c-축 수직배향성을 높이는 것으로써 자성의 결정이방성을 이용하는 것으로 알루미늄 판을 양극산화시킬 때 그 산화 피막에 생긴 기공 안에 철이나 코발트를 도금 하면

석출되는 금속 입자의 형태 이방성에 의해 수직자기 이방성을 갖는 박막이 얻어진다.

전기도금법에의 코발트와 그 합금을 석출시킬 때 코발트의 c-축을 기판면에 평행하게 배열시켜 먼대기록용 기록매체를 만드는 것은 1969년 대에 활발히 연구되었으며<sup>2, 3)</sup> 수직기록 방식이 제안된 후 순수한 코발트를 도금하여 수직기록 매체로 이용하고자 하는 연구가 행해지고 있다. Iwasaki등<sup>4)</sup>은 순수한 코발트의 수직자기 이방성 에너지가 정자 에너지(magnetostatic)  $2\pi M$  보다 적기 때문에 먼대 기록 방식만이 가능하다고 하였다. 그러나 Tu Chen 등<sup>5, 6)</sup>은 전류밀도와 용액의 온도, 조성을 조절하면, 비자성 물질인  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 에 의해 분리된 침상 결정

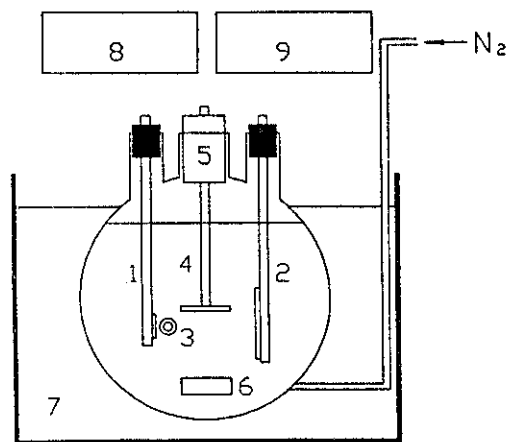
을 c-축이 수직배향되게 할 수 있다고 하였다.

코발트를 전해석출시킬 때의 석출기구에 대해서는 많은 연구결과들이 보고되고 있고 석출반응이 용액의 pH에 크게 영향을 받는 것은 알려져 있으나 자세한 석출기구에 대해서는 일치된 결과가 얻어지지 않고 있다.<sup>7-11)</sup>

이 연구에서는 전해석출법으로 얻어지는 코발트 박막을 수직자기기록 매체로 이용하기 위한 연구의 일환으로 분극 측정 방법을 통하여 황산코발트 용액에서 금속 코발트가 환원석출될 때의 반응기구를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

실험 장치의 개략은 그림 1에 나타내었다. 실험 용액은 1M/l 황산 코발트 용액이었고 실험 도중의 pH 변화를 줄이기 위하여 0.5M/l의 붕산을 완충제로써 첨가 하였다. 코발트 농도의 영향을 조사하기 위하여 코발트 농도를 작게한 경우에는 황산 나트륨을 첨가하여 모든 실험용액의 이온강도(ionic strength)가 일정하게 하였으며 pH의 조절은 수산



- |                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| 1. Cathode          | 6. Glass Fritter          |
| 2. Anode            | 7. Water bath             |
| 3. Luggin Capillary | 8. Potentiostat           |
| 4. Stirrer          | 9. Temperature Controller |
| 5. D. C. Motor      |                           |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

화 나트륨과 황산을 이용하였다. 음극과 양극은 모두 전해 코발트를 사용하였는데 그 면적은 각각 1cm<sup>2</sup>과 6cm<sup>2</sup>으로 양극의 면적을 크게하였고 참조 전극은 포화감홍전극을 사용하였다. 음극과 양극은 실험 직전에 1200번 연마지에 연마하여 사용하였으며 용액내의 용존산소를 제거하기 위하여 실험 시작 30분 전 부터 질소를 주입 하였으며 황은 수조를 이용하여 실험온도를 20±0.5°C를 유지하여 주었다. 분극곡선은 EG&G사의 273 potentiostat를 사용하여 주사 속도(scan rate)를 0.2 mV/sec로 하여 측정 후 정전류 pulse법으로 용액의 저항을 측정하여<sup>12)</sup> 그 값을 보정하였고 본 논문에 표시된 전위는 SCE를 기준으로 나타낸 것이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1 분극곡선

코발트의 음극 석출 과정에서 pH 및 코발트 이온 농도가 분극 곡선의 형태에 미치는 영향을 조사하였는데 pH는 4와 6.4에서 코발트 농도를 0.1~1M/l로 변화하면서 분극곡선을 그렸다. 그림 2는 1M/l 코발트 용액에서 pH가 4와 6.4일 때의 분극곡

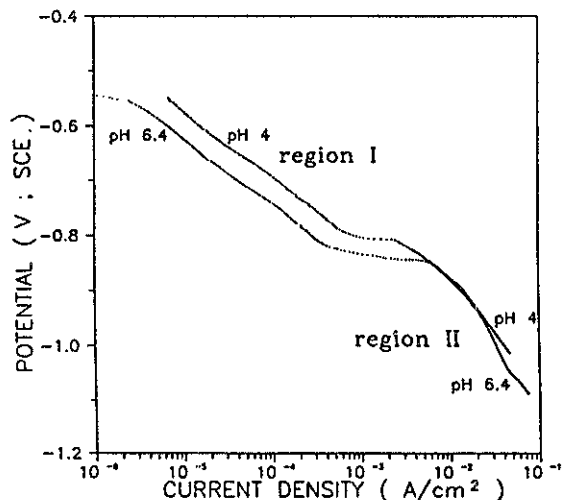


Fig. 2 Cathodic polarization curves of the cobalt in 1M/l cobalt sulfate solution for pH 4 and pH 6.4

선을 나타내는 것으로 음극 과전압이 큰 경우와 작은 경우의 Tafel 기울기가 다르며 pH 6.4에서는 -1.0V 이하의 전위에서 Tafel법칙을 만족하지 않았고 이러한 분극곡선의 양상은 코발트 이온의 농도가 작은 경우에도 거의 유사하게 나타났다. 한편 첫 번째 Tafel 구간이 수소 발생에 의한 것인 지를 알아보기 위하여 수소 발생 과전압이 큰 수은을 음극으로 사용하여 분극곡선을 그린 결과 그림 3과 같이 수은 전극에서의 Tafel 기울기가 코발트 전극의 첫구간에서의 Tafel 기울기와 같았다. 그림3에서 높은 전위 영역은 산소의 환원 반응이고 낮은 전위 영역의 직선적 변화구간(기울기 116mV)이 코발트 석출 반응인데 이것은 용존산소가 많을 때와 질소를 주입하여 용존산소량이 작은 경우 전류 크기로 부터 확인할 수 있었다. 또한 두 번째 Tafel구간의 기울기가 물질전달에 의해 커지는 것인지 알아보기 위하여 교반량을 변화시켜 보았으나 별 차이가 없었다. 따라서 작은 과전압 영역에서도 코발트 석출 반응이 주로 일어나며 코발트 석출 반응기구는 과전압에 따라 변화하는 것을 알 수 있었다. 각각의 pH에서 각 구간의 Tafel 기울기를 코발트 이온 농도에 따라 나타낸 것이 표 1이다.

표 1에서 보면 코발트 농도가 0.1M/l로 작은 경우를 제외하면 구간 I의 Tafel 기울기는 pH 및

Table 1. Tafel slope of various polarization curves

pH	Conc. of Co(M/l)	Tafel slope(mV/dec.)	
		region I	region II
4	0.1	-139	-450
	0.2	-106	-277
	0.3	-100	-412
	0.5	-96	-258
	1.0	-114	-225
6.4	0.1	-168	-185
	0.2	-120	-185
	0.3	-121	-185
	0.5	-117	-192
	1.0	-117	-199

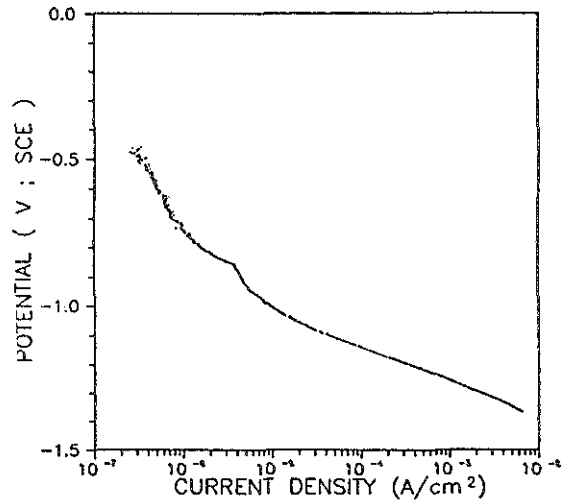


Fig. 3 Cobalt cathodic polarization curve at the mercury electrode in 1M/l cobalt solution for pH 6.4

코발트 이온 농도에 관계 없이 약 -110mV/dec. 정도의 값이며 구간 II의 Tafel 기울기는 코발트 농도에는 무관하지만 pH에 따라서는 약간의 변화가 있다. 코발트 이온의 농도가 0.1M/l에서의 Tafel 기울기가 다른 농도의 값과 다른 것은 상대적인 수소 발생량이 고농도 코발트 용액에서 보다 많아서 그 영향이 나타나기 시작하기 때문인 것으로 판단되어 코발트 이온 농도 0.1M/l 이하의 용액에서는 실험하지 않았다.

3-2 반응차수

코발트 석출의 두 구간에 대한 반응 기구를 조사하여 기존의 반응 기구와 비교하기 위하여 코발트 이온 농도와 pH에 대한 반응 차수를 각각의 구간에 대하여 조사하여 보았다. 코발트 농도에 대한 반응 차수는 분극 곡선에서 일어나는 전류값으로부터 계산하였으며 pH에 대한 반응차수는 pH 6.4에서 일정한 전압을 걸어 주어 정상상태의 전류값을 읽고 여기에 황산을 첨가하여 pH를 낮추고 다시 정상상태의 전류값을 읽는 방법을 택하여 계산하였다.

그림 4와 5는 코발트 농도에 대한 석출 전류의 변화를 도시한 것으로 반응차수가 pH 4에서는 1, pH

6.4에서는 0임을 보여주고 있다. 한편 pH 6.4에서는  $-0.6 \sim -1.0$  V의 모든 전위 영역에서 반응차수를 결정할 수 있었으나 pH 4의 경우에는  $-0.7$  V이하의 영역에서는 전류가 불규칙적으로 변화하여 반응차수를 결정할 수 없었다. 그림 6과 7은 코발트 농도가  $1M/l$ 로 일정할 때 pH에 따른 석출 전류의 변화를 나타내었는데 전위가  $-1.0$  V에서는 반응 차수가 0이지만  $-0.6$  V에서는 반응 차수를 결정할 수 없었다. 음극에서 발생하는 수소의 대략적인 양을 측정하기 위하여 발생하는 수소를 포집하여 본 결과 전위가  $-1.0$  V에서는 수소 전류의 양이 전체 전류의 1% 미만으로 무시할 수 있을 정도였지만  $-0.6$  V에서는 5% 이상이었다. 따라서 전위

가  $-0.6$  V 정도의 영역에서 코발트의 석출 전류가 1이하의 기울기를 갖고 변화하는 것은 수소 발생 전류의 영향이 포함되기 때문인 것으로 판단된다.

코발트 이온 농도와 pH에 대한 반응 차수를 각 조건에 대해 정리하면 표 2와 같다.

Table 2. Reaction orders of Cobalt electrodeposition

	reaction order	
	region I	region II
cobalt ion(pH : 4)	1	—
cobalt ion(pH : 6.4)	0	0
hydrogen ion(1M/l cobalt)	—	0

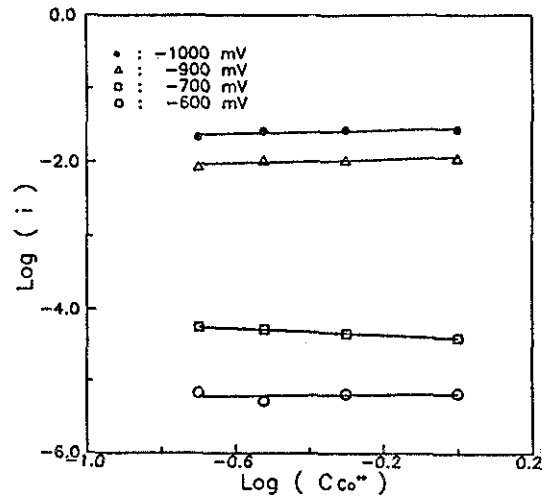


Fig. 5 Variations of the cobalt cathodic current with the cobalt ion concentration and potential for pH 6.4

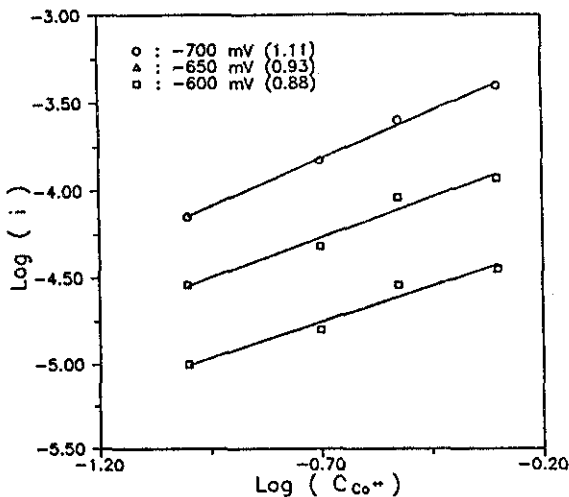


Fig. 4 Variations of the cobalt cathodic current with the cobalt ion concentration and potential for pH 4

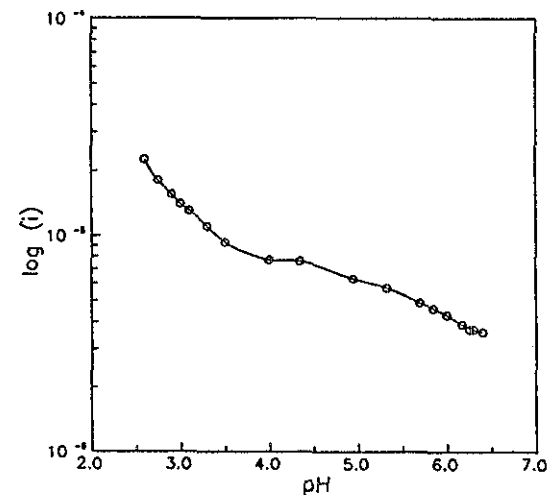


Fig. 6 Variations of the cobalt cathodic current with the pH for  $1M/l$  cobalt sulfate solution at the potential of  $-600mV$

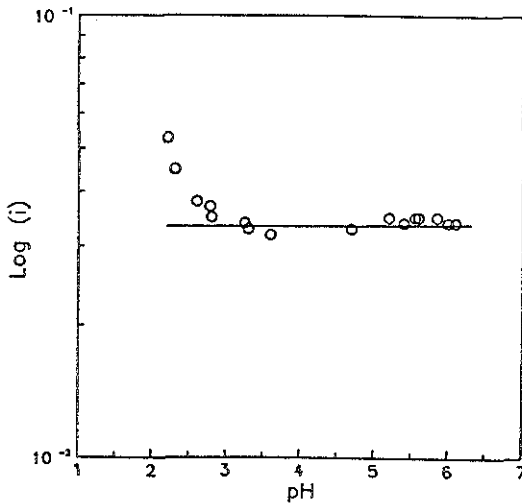
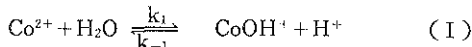


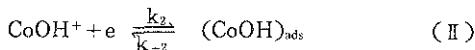
Fig. 7 Variations of the cobalt cathodic current with the pH for 1M/l cobalt sulfate solution of the potential of  $-1000\text{mV}$

### 3-3 코발트 석출의 반응기구

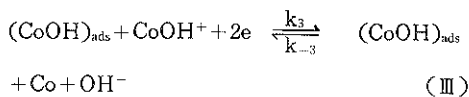
코발트 석출의 반응 기구에 대한 몇몇 연구자들<sup>7~11)</sup>의 연구 결과를 정리하면 다음과 같다. 아래의 화학 반응에 의해  $\text{CoOH}^+$  이온이 생성되고



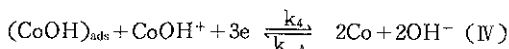
$(\text{CoOH})_{\text{ads}}$ 가 전기화학 반응에 의해 음극 표면에 흡착한다.



반응 (I) (II)에 대하여 대부분의 연구자들의 이론이 일치하는 반면 이 이후의 반응에 대하여는 주로 두가지 모델이 적용되고 있다. Heusle<sup>9)</sup>는 다른 철족 금속의 반응 기구에 대하여 그가 제안한 것파 마찬가지로  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$ 가 촉매로 작용하여 반응이 일어난다고 하였다.



한편 Simonova와 Rotinyan<sup>10)</sup>은 이와 달리



의 반응 기구를 제안하였으며 Epelboin<sup>11)</sup>은 분극 곡선 및 AC impedance법을 이용하여 반응(IV)를 포함하는 것이 실험 결과에 합당함을 보였다. 반응(II)가 율속단계인 경우 전류는 다음과 같은 Butler-Volmer식으로 나타낼 수 있으며

$$i = nFk_2K_1 \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{H}^+]} (1-\theta) \exp(-\beta_2 F \eta / RT) \quad (\text{1})$$

이 때  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$ 의 표면 흡착율  $\theta$ 가 1보다 매우 작고 대칭인자(symmetry factor)  $\beta$ 를 0.5라고 가정하면 Tafel 기울기는  $-118\text{mV}/\text{dec}$ .이고 코발트 이온에 대한 반응 차수는 1이므로 본 연구에서 pH 4의 구간 I에서의 실험 결과와 일치한다. 또한 전류는 반응(III)이 율속단계인 경우에는

$$i = 3Fk_3K_1 \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \theta \exp(-2\beta_3 F \eta / RT) \quad (\text{2})$$

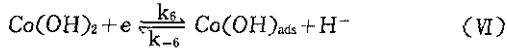
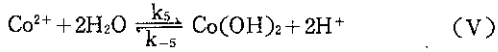
반응(IV)가 율속단계인 경우에는

$$i = 4Fk_4K_1 \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \theta \exp(-3\beta_4 F \eta / RT) \quad (\text{3})$$

로 표현되어  $\theta=1$ 을 가정하면 코발트 이온과 수소 이온에 대한 반응 차수는 반응(II)가 율속단계인 경우와 같이 1과  $-1$ 이고 Tafel 기울기는 각각  $-59\text{mV}/\text{dec}$ .와  $-39\text{mV}/\text{dec}$ .이다.  $\theta$ 가 1보다 작은 경우에는 반응차수와 Tafel 기울기가 과전압에 따라 변화하지만 Tafel 기울기는  $\theta$ 가 1인 경우 보다는 항상 작게 된다. 따라서 반응(III) 혹은 (IV)가 율속단계라는 가정은 본 연구의 결과와는 일치하지 않으며 Epelboin과 Wiart<sup>11)</sup>의 연구 결과에서도 구간 II에서 Tafel 기울기가  $-277\text{mV}/\text{dec}$ .로 나타나는데 이에 대한 설명은 하지 못하고 있다. 그러므로 기존의 코발트 석출에 대한 반응기구는 pH 6.4에서와 pH 4의 구간 II, 즉 과전압이 큰 구간에서는 잘 맞지 않음을 알았으며 이러한 구간에서 적용할 수 있는 새로운 반응 기구가 필요하였다.

우선 pH 6.4의 구간 I은 그 Tafel 기울기가  $-118\text{mV}/\text{dec}$ .로 율속단계는 전자를 1개 포함하는 반응이며 코발트 이온과 수소 이온의 농도에는 무관하다. 한편 코발트 이온은 평형론적으로  $\text{pH}=6.3 - 0.5 \log [\text{Co}^{2+}]$ 에서  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 형성하므로 반응(I)과 (II)

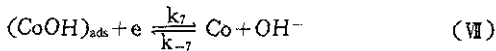
를 다음과 같이 바꾸고



반응(VI)을 율속단계라 가정하면

$$i = 2Fk_6(1-\theta) \exp(-\beta_6 F \eta / RT) \quad (4)$$

의 식이 성립하여 본연구 결과와 일치한다. 한편 구간 II의 Tafel 기울기는 율속단계에서 전자 1개를 포함할 때의 Tafel 기울기 보다 약 2배 정도의 값이고 본 연구의 조건에서는 확산에 의한 영향은 매우 작았으므로 대칭인자를 0.5라고 하는 가정을 수정해야 할 필요가 있다. 대칭인자가 0.5라는 가정은 전기적 이중층과 전극면의 중앙에 전기화학 반응의 활성화 에너지의 최대값이 존재한다는 가정이므로 본 연구에서와 같이 흡착 원자가 존재하는 경우<sup>13)</sup>나 산화물 피막이 존재하는 경우<sup>14)</sup>에는 0.5보다 작은 값을 갖는다. 따라서 구간 II에서의 율속단계가 철의 경우<sup>15)</sup>와 같이 전자 1개를 포함하는 과정이라면



가 되고 이 때 전류는

$$i = 2Fk_7 \theta \exp(-\beta_7 F \eta / RT) \quad (5)$$

가 되어  $\beta_7=0.25$ 라 하면  $\theta$ 가 1인 조건에서 Tafel 기울기는  $-233\text{mV/dec.}$ 가 되며 코발트 이온과 수 소이온에 대한 반응 차수는 모두 0이므로 본 연구의 결과와 일치한다. 또한 pH 6.4의 경우 Tafel 기울기가 약간 작게 나타나는 것은 높은 pH에서 생성된  $\text{Co(OH)}_2$ 에 의해  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$ 의 결합력에 변화를 주기 때문이며 이  $\text{Co(OH)}_2$ 로 인하여  $-1.0\text{V}$ 이하의 전위 영역에서 Tafel식이 만족되지 않는 현상이 일어나는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

황산 코발트 용액에서 코발트가 석출되는 반응의 분극곡선을 측정하여 코발트의 석출기구가 다음과

같이 과전압 및 용액의 pH에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

1. 코발트 석출 과정에 있어서 Tafel기울기는 과전압이 작을 때  $-110\text{mV/dec.}$ 이며 과전압이 클 때는  $-233\text{mV/dec.}$ 이었다.

2. 코발트 석출에서 코발트 이온에 대한 반응 차수는 과전압이 작을 때 pH 4에서 1이며 pH 6.4에서는 0이었다. 또한 과전압이 클 경우 pH 6.4에서 0이었다.

3. 코발트 석출에서 수소 이온에 대한 차수는 낮은 과전압 영역에서는 수소발생으로 인하여 정확히 측정할 수 없었으며 높은 과전압 영역에서는 0이었다.

4. 과전압이 작은 영역에서의 율속단계는 pH 4에서  $\text{CoOH}^+ + e \rightarrow (\text{CoOH})_{\text{ads}}$  반응이며 pH 6.4에서는  $\text{Co(OH)}_2 + e \rightarrow (\text{CoOH})_{\text{ads}} + \text{OH}^-$  반응이었다.

5. 과전압이 큰 영역에서의 율속단계는  $(\text{CoOH})_{\text{ads}} + e \rightarrow \text{Co} + \text{OH}^-$  반응이며 이 때의 대칭인자는 약 0.25인 것으로 판단된다.

#### 후 기

이 연구는 1987년도 문교부 첨단공학 (신소재분야) 학술 연구 조성비에 의해 수행되었음을 밝힌다.

#### 사 용 기 호

- F : faraday constant
- $K_i$  : Equilibrium constant of reaction i
- R : Gas constant
- T : Temperature
- $k_i$  : Pre-exponential rate constant of reaction i
- $\beta_i$  : Symmetry constant of reaction i
- $\eta$  : Overpotential
- $\theta$  : Surface coverage of  $(\text{CoOH})_{\text{ads}}$
- $[\text{Co}^{2+}]$  : Cobalt ion concentration
- $[\text{H}^+]$  : Hydrogen ion concentration

## 참 고 문 헌

1. S. Iwasaki and Y. Nakamura, IEEE trans. Mag., MAG-4, 169 (1968)
2. G. Bate, *ibid*, MAG-1, 193 (1965)
3. B.R. Wilding, Trans. Inst. Metal Fin., 46 101 (1968)
4. S. Iwasaki, IEEE Trans. Mag., MAG-14, 849 (1978)
5. Tu Chen and P.L. Cavallotti, J. Appl. Phys., 41, 205 (1982)
6. Tu Chen and P.L. Cavallotti, IEEE Trans. Mag., MAG-18, 1125 (1982)
7. J. Scoyer and R. Winand, Surf. Tech., 5, 169 (1977)
8. F. Lenoir and R. Wiart, C.R. Acad. Sc. Paris Ser. C, 169, 204 (1969)
9. K.E. Heusler, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 71, 620(1967)
10. M.V. Simonova and A.L. Rotinyan, Zh. Prikl. Khim., 37, 1951 (1964)
11. I. Epelboin and R. Wiart, J. Electrochem. Soc., 118, 1577 (1971)
12. D.D. Macdonald, Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum Press, New York (1977) p.285.
13. M. Balkanski, J.I. Carasso, H.J. Engell and W.W. Harvery, Surface Science, 2, 418 (1964)
14. D.S. Gnanamuth and J.V. Petrocelli, J. Electrochem. Soc., 114, 1036 (1967)
15. J.O'M. Bookris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry Vol. II., Plenum Press, New York (1970), p.1080