

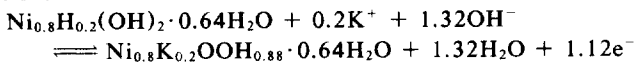
EQCM을 이용한 수산화 니켈의 산화/환원 거동에 관한 연구 (I)

김민석 · 황태섭 · 김광범
연세대학교 금속공학과

A study on the Electrochemical Redox Behaviors of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides by EQCM (I)

Min-Seuk Kim, Tai-Sup Hwang, Kwang-Bum Kim
*Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University, 134 Shinchon-dong
Seodamun-gu, Seoul 120-749*

Electrochemical redox reactions of electrochemically precipitated nickel hydroxides were studied by using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Cyclic Voltammetry. For α -Ni(OH)₂ film, the increase and decrease of mass was observed during oxidation and reduction, respectively. On the contrary, β -Ni(OH)₂ film showed the mass change completely opposite to α -Ni(OH)₂. The mass changes of α -Ni(OH)₂ film during redox reactions were explained by the intercalation/deintercalation reactions of K⁺ and H⁺ ions into/out of nonstoichiometric α -Ni(OH)₂ as



During the phase transformation of α -Ni(OH)₂ to β -Ni(OH)₂, intermediate phases were formed, which behave as a single phase in their cyclic voltammogram and as a mixture of α and β -Ni(OH)₂ in their cyclic voltamassograms.

1. 서론

수산화 니켈은 Ni계 일차, 이차 전지의 전극 활물질, 전자 착색 재료, 전해조의 전극 등 그 응용 범위가 매우 넓고 다양하다.^{1),2)}

주된 응용 분야인 Ni계 이차 전지의 전극 활물질로 상당히 오랜 기간을 사용되어 왔으나, 복잡한 물리·화학적인 물질의 특성으로³⁾ 인하여 많은 연구가 있었음에도 불구하고 전기 화학적인 거동에 대한 충분한 이론적 바탕이 부족한 실정이다. 특히 기존의 Ni계 이차 전지의 전극

활물질로 사용되고 있는 β -Ni(OH)₂에 비하여 전기 화학적인 활성이 높고 산화/환원 (충·방전) 시 최고 67% 이상의 전자 교환이 발생하여 고성능 Ni 전극 개발에의 응용이 기대되는 α -Ni(OH)₂의 경우,^{4),5)} 수화된 형태의 nonstoichiometric oxide 임에도^{6),7)} 불구하고 전기 화학적인 거동을 이와 연관시킨 연구 보고는 매우 드문 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 최근 개발된 nanogram 수준의 질량 변화를 in-situ로 측정할 수 있는 Electrochemical Quartz Crystal Microbal

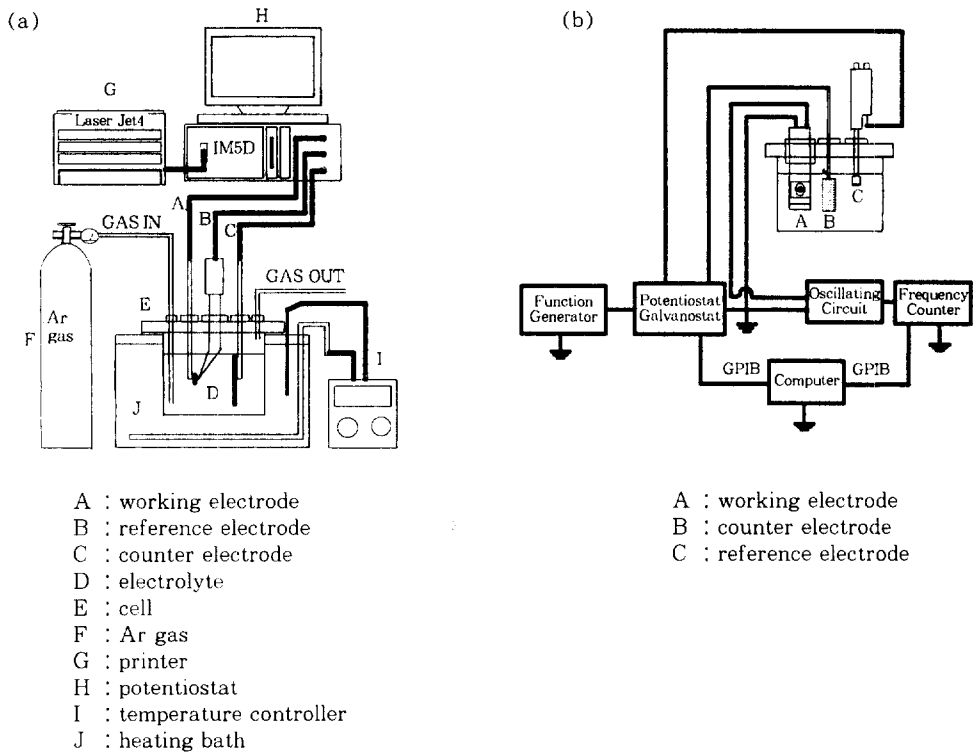


Fig. 1. Experimental apparatus. (a) Cell for film deposition (b) Cell for EQCM

ance(EQCM)를 사용하여 수산화 니켈의 산화/환원시 질량 변화를 측정하고, 이때의 질량 변화 거동을 설명하기 위하여 α -Ni(OH)₂에 대해 nonstoichiometric oxide 모델 도입의 타당성을 정량적으로 검토하였다. 또한, α -Ni(OH)₂에서 β -Ni(OH)₂로의 상변화 과정시 전기 화학적인 거동의 변화를 이의 질량 변화와 함께 조사하였다

2. 실험 방법

Fig. 1은 수산화 니켈 제조 및 전기 화학적인 산화/환원 거동을 조사하기 위하여 사용한 실험 장치의 개략도이다. 제조와 전기 화학적인 산화/환원 거동 조사는 각각 경질 유리와 아크릴로 제작한 cell을 사용하여 행하였다. 전기 화학 cell은 작용 전극으로 수정 진동자를, 대전극과 기준 전극은 각각 Pt, Hg/HgO/1M KOH를 사

용한 3-electrode system으로 구성하였다. 전기 화학 cell은 수정 진동자 발진 회로 및 cyclic voltammetry(CV) 실험을 위한 potentiostat (Bank, LB 81M)과 연결하여 전기 화학 실험을 행하면서 동시에 전극의 질량 변화 측정 실험을 행하였고, 이들은 GPIB(General Purpose Interface Bus)로 연결된 퍼스날 컴퓨터를 사용하여 측정, 제어하였다. Cell 내부의 온도는 자동 온도 조절기를 사용하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 범위 내로 조절하였다.

Fig. 2는 실험 순서를 나타낸 흐름도이다. 수정 양면에 금이 입혀진 공진 주파수 10 MHz의 수정 진동자 전극(International Crystal Manufacturing Co., U.S.A)을 질산과 증류수를 사용하여 세척한 후, 상온의 0.1M Ni(NO₃)₂ 용액에서 $-2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 일정한 시간 동안 가하여 수산화 니켈 필름을 제조하였다. 수정 진동자

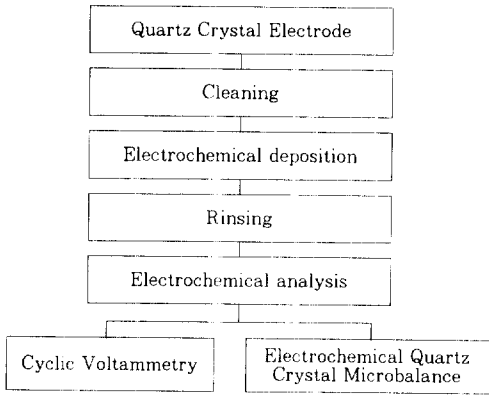


Fig. 2. Experimental flowsheet.

전극 위에 생성된 수산화 니켈 필름을 증류수로 세척한 후, 1M KOH 용액에서 CV와 EQCM을 사용하여 실험을 실시하였다. EQCM 실험의 결과는 식 (1)의 Sauerbrey 식으로 해석하였으며, 이 식을 이용하여 공진 주파수의 변화로부터 전극에서의 미세한 질량 변화를 측정하였다.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 m}{n(\rho\mu)^{1/2}} \quad (1)$$

Δf : frequency change induced by the gain or loss of mass(Hz)

f_0 : resonant frequency(Hz)

m : mass per unit area of the deposit(g/cm^2)

n : harmonic number of the oscillation

ρ : density of quartz($2.648 \text{ g}/\text{cm}^3$)

μ : shear modulus of quartz

$$(2.947 \times 10^{11} \text{ g}/\text{cmsec}^2)$$

식 (1)의 음의 부호는 질량 증가시 공진 주파수의 감소가 발생함을 의미한다.

0.1M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액과 1M KOH 용액은 Junsei Chemicals의 EP급 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 KOH, 비저항 $12\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 증류수를 사용하여 제조한 후, 순도 99.999%의 Ar gas로 분위기를 조절하였다.

3. 실험 결과

Fig. 3은 0.1M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액에서 정전류를 가하여 제조한 $4.45 \mu\text{g}$ 의 수산화 니켈 필름에 대한 산화/환원시 cyclic voltammogram과 전극의 질량 변화를 나타낸 것이다. 300mV에서부터 anodic scan을 실시함에 따라 수산화 니켈 필름의 색이 짙은 갈색으로 변하는 착색 현상과 함께 449mV(anodic peak potential, E_a)에서 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 가 $\gamma\text{-NiOOH}$ 로 산화되는 i_a (anodic peak current)가 나타났다. Anodic scan시 산화 전류가 나타나기 시작한 425mV에서부터 산화 전류의 피크가 끝나는 464mV까지 직선적으로 225ng의 급격한 전극 질량 증가가 발생하였다. 이를 지나 계속적인 anodic scan이 진행됨에 따라 48ng의 점진적인 질량 증가가 발생하였다. 600mV에서 역 sweep시 소색 현상과 함께 $\gamma\text{-NiOOH}$ 가 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 로 환원되는 i_c (cathodic peak current)가 362mV(cathodic peak potential, E_c)에서 나타났다. 역 sweep시는 초기부터 점진적인 질량 감소가 발생하였으며, 환원 전류가 나타나기 시작하는 440mV 부근에서부터 질량 감소율이 증가하기 시작하여 E_c 직전에 최대가 되었다. E_c 를 지나서는 약간의 질량 증가가 발생하였다. 제조된 수산화 니켈의 전기 화학적인 가역성의 척도인 $\Delta E(=E_a-E_c)$ 는 87mV이었고, 산화/환원시 질량 증가/감소량은 거의 비슷하였다.

Fig. 4는 수산화 니켈 필름의 양에 따른 cyclic voltammogram과 전극의 질량 변화를 나타낸 것이다. 수산화 니켈 필름의 양이 $1.72 \mu\text{g}$ 에서 $4.45 \mu\text{g}$ 으로 증가함에 따라 산화시 산화 전류가 나타나는 전위는 425mV 부근으로 비슷하나, i_a 가 0.83mA에서 1.57mA로 커지면서 E_a 가 441mV에서 449mV로 이동하였다. 산화 반응시 수산화 니켈 필름의 양에 따른 전하량은 $1.72 \mu\text{g}$, $2.80 \mu\text{g}$, $4.45 \mu\text{g}$ 에 대하여 각각 1.981mC, 3.107mC, 5.492mC이었다. 전극의 질량 변화는

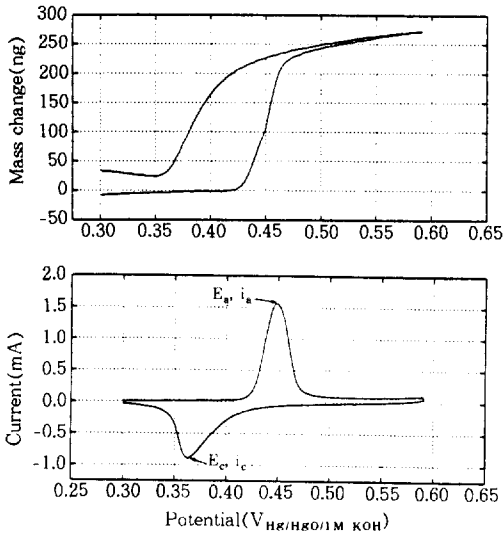


Fig. 3. E/i and $E/\Delta m$ voltammograms of α -Ni(OH)₂ film in 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/sec

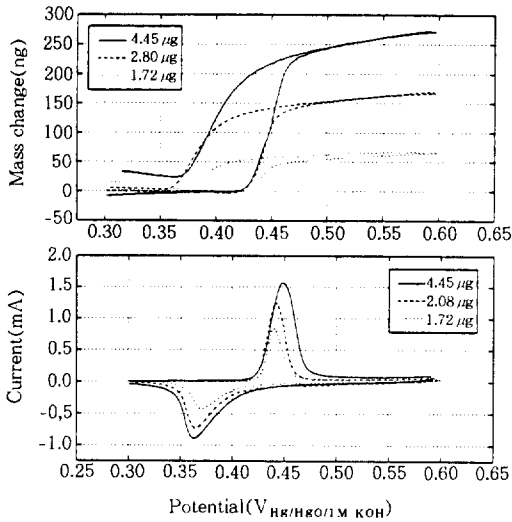


Fig. 4. Change of E/i and $E/\Delta m$ voltammograms with mass of α -Ni(OH)₂ film in 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/sec

크기의 차이가 있을 뿐, Fig. 3에서와 같은 거동을 나타내었다. Fig. 5는 산화 반응시 수산화 니켈 필름의 양과 전하량, 전극의 질량 변화와의 관계를 나타낸 것이다. 수산화 니켈 필름의 양이 증가함에 따라 전하량과 질량 변화량은 직

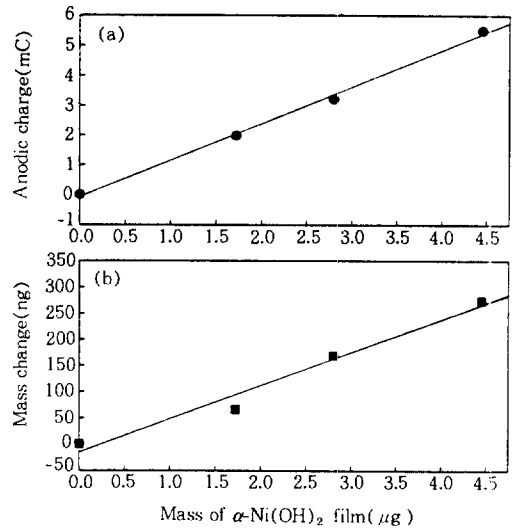


Fig. 5. Anodic charge and mass change vs. mass of α -Ni(OH)₂ film.

- (a) anodic charge vs. mass of α -Ni(OH)₂ film
(b) mass change vs. mass of α -Ni(OH)₂ film

선적으로 증가하였다.

Fig. 6은 α -Ni(OH)₂ 필름을 50℃, 6M KOH에서 4시간 동안 ageing하여 제조한 β -Ni(OH)₂ 필름의 cyclic voltammogram과 전극의 질량 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 β -Ni(OH)₂는 α -Ni(OH)₂에 비하여 산화 전위가 약 50mV 정도 높고 산소 발생 영향이 심각한 것으로 보고되고 있다.⁴⁾ 본 연구에서 제조한 β -Ni(OH)₂는 산화시 α -Ni(OH)₂에 비하여 65mV 높은 514mV(E_a)에서 i_a 가 나타났으며, 55ng의 질량 감소가 발생하였다. 550mV 이상에서 심각한 산소 발생이 관찰되었으나, 전극의 질량 변화 거동에는 큰 영향을 주지 않았다. 환원시에는 376mV(E_c)에서 i_c 가 나타났으며, 산화시와 동일한 양의 질량 증가가 발생하였다. β -Ni(OH)₂ 필름의 경우에는 Fig. 3의 α -Ni(OH)₂ 필름에 비하여 $\Delta E=138$ mV로 전기 화학 반응의 가역성이 낮으며, α -Ni(OH)₂와는 반대로 전극의 질량이 산화시 감소하고 환원시 증가하였다.

Fig. 7은 50℃, 6M KOH 용액에서 ageing에 의해 α -Ni(OH)₂에서 β -Ni(OH)₂로 상변화가 진

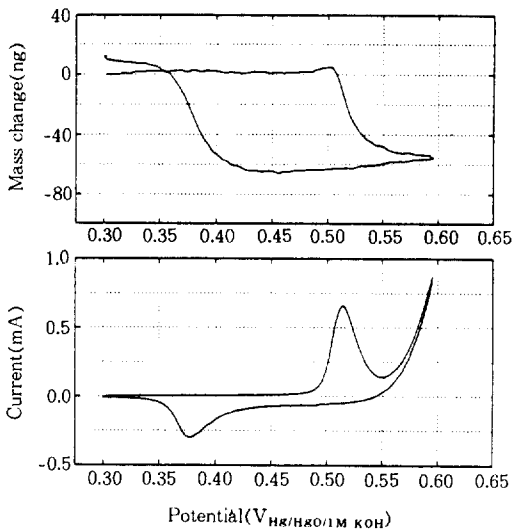


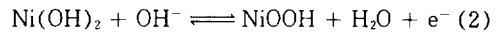
Fig. 6. E/i and E/Δm voltammograms of β -Ni(OH)₂ film in 1M KOH solution. Sweep rate=10mV/sec

행됨에 따른 1M KOH 용액에서의 산화/환원시 전극의 질량 변화를 나타낸 것이다. 초기의 α -Ni(OH)₂ 필름의 cyclic voltammogram과 전극의 질량 변화는 Fig. 3과 같다. 50°C, 6M KOH에서 30분간 ageing한 후, 1M KOH 용액으로 옮겨 cyclic voltammetry를 실시한 결과, 산화시 E_a가 anodic 방향으로 이동하여 481mV에서 나타났으며, 전극의 질량이 증가하였다. 환원시 E_c는 371mV에서 나타났으며, 역 sweep 초기부터 직선적인 질량 감소가 발생하였고, 산화/환원시 질량 증가/감소량이 거의 비슷한 정도를 나타내는 α -Ni(OH)₂와는 달리, 산화시 질량 증가량보다 환원시 질량 감소량이 52% 정도 크게 나타났다. E_c 이후에는 Fig. 6의 β -Ni(OH)₂에서와 같은 양상의 질량 증가가 발생하였다. 1 시간 ageing한 경우에는 산화시 E_a가 보다 anodic한 방향으로 이동하여 493mV에서 나타났으며, α -Ni(OH)₂와는 반대로 전극의 질량이 감소하였다. 환원시에는 E_c가 373mV에서, 역 sweep 초기부터 30분 ageing의 경우와 마찬가지로 산화시 E_c 직전까지 직선적인 질량 감소가 발생하였다. E_c 이후에는 산화와 환원시 질량 감소량의 합에 해

당하는 질량 증가가 발생하였다. 4시간 ageing의 경우는 Fig. 6의 β -Ni(OH)₂와 동일하다.

4. 고 찰

일반적으로 수산화 니켈의 산화/환원 거동은 다음과 같이 보고되고 있다.^{9),10),11)}



그러나 수산화 니켈의 구조가 실제로는 매우 복잡하고 용액내 여러 이온들의 영향으로 산화/환원 거동은 단순히 식 (2)와 같이는 표현할 수 없다.^{4),12)}

Turbostratic nature를 나타내는 α -Ni(OH)₂의 (001)면의 면간 거리에 해당하는 c축 길이는 약 8.6 Å이며, 여러 문헌에서 이처럼 c축 길이가 큰 α -Ni(OH)₂의 Ni(OH)₂ 층 사이에는 H₂O, NO₃⁻, CO₃²⁻ 등의 intercalated species가 존재함을 보고하고 있다.^{4),13)} 이러한 넓은 면간 거리는 여러 이온들의 intercalation 거동에 중요한 역할을 한다. -1V_{SCE}의 정전압을 가하여 제조한 α -Ni(OH)₂의 경우, TG-DTA분석 결과 NO₃⁻의 양은 매우 작았으며, 흡착수를 제외한 intercalated H₂O의 함량은 전체에 대하여 0.64 mole 정도였다.¹⁴⁾ 식 (2)에 따르면 수산화 니켈의 산화시 H⁺가 수산화 니켈과 용액의 계면에서 OH⁻와 반응하여 H₂O를 생성하며 빠져나가므로 전극의 질량 감소가 발생하고, 환원시에는 반대로 H⁺가 들어오므로 질량 증가가 발생하여야 한다. 그러나 Fig. 3의 α -Ni(OH)₂의 경우, 산화시 질량 증가와 환원시 질량 감소가 발생하여 식 (2)의 모델과 반대로 나타났다. 따라서, 식 (2)와 같은 모델로는 α -Ni(OH)₂의 산화/환원시 전극의 질량 변화 거동을 설명할 수 없다.

수산화 니켈 필름의 양이 증가하여도 용액과 접하는 계면의 면적이 크게 변하지 않는다면, Fig. 4에서 산화 반응시 수산화 니켈 필름의 양

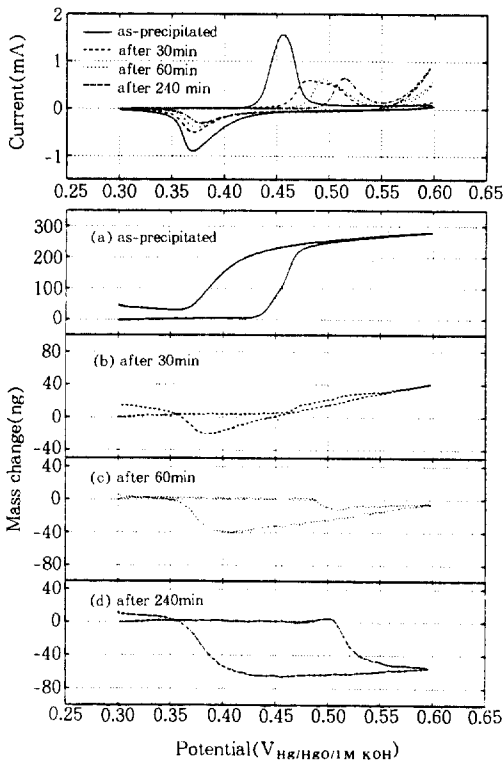
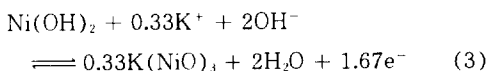


Fig. 7. Change of E/i and $E/\Delta m$ voltammograms with ageing of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ film. Sweep rate = $10\text{mV}/\text{sec}$

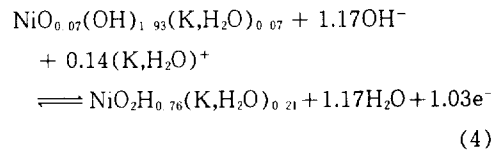
이 증가함에 따라 전하량과 전극 질량 변화가 모두 직선적으로 증가하고 있는 것은 산화시 주된 전극 질량 변화가 반응 참여 화학종들의 intercalation/deintercalation에 의한 것임을 의미한다. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 층 사이의 변간 거리가 큰 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 는 용액내의 K^+ 가 intercalation/deintercalation 하기에 충분하며, H^+ 와 함께 K^+ 의 반응 참여 모델이 여러 연구에서 보고된 바 있다.^(3),4),5),9),15)

Dennis A. Corrigan 등은⁵⁾ 전기 화학적인 분석 및 화학 분석을 통하여 음극 분극으로 제조한 수산화 니켈 필름의 산화시 K^+ 는 1 : 3 ($\text{K}^+ : \text{Ni}$)의 비율로 필름내로 들어 오게 되며,



식 (3)에 의해 Ni의 산화가가 3.67가를 가짐을 설명하였다. 또한, 환원시에는 수산화 니켈 필름내에 $\text{K}^+ : \text{Ni}$ 의 비율이 1 : 10 정도로 K^+ 가 남아 있음을 보고하였다.

한편, S. I. Cordoba-Torresi 등은⁹⁾ EQCM 분석을 통하여 정전류를 가하여 제조한 수산화 니켈 필름의 산화시 1개의 H_2O 에 의해 수화된 K^+ 가 $(\text{K},\text{H}_2\text{O})^+$ 의 형태로 intercalation되며,

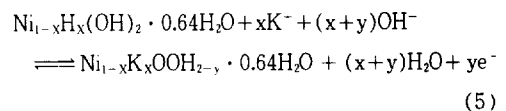


식 (4)와 같이 좀 더 구체적인 모델을 제시하였다.

그러나 nonstoichiometric oxide인 수산화 니켈에서는 격자 결함을 고려하여야 하며, 이러한 격자 결함으로는 크게 Ni 결함, OH^- 결함을 생각할 수 있다.^(6),7)

본 연구에서는 그 첫번째 작업으로 Bahne C. Cornilsen 등에⁶⁾ 의해 제안된 nickel deficit nonstoichiometry를 도입하여 산화/환원시 H^+ 자리보다 K^+ 의 intercalation/deintercalation이 용이한 Ni 결함과 K^+ 의 반응 참여 모델의 타당성을 검토하였다.

$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 는 어느 정도의 Ni 결함을 포함하고 있으며, 그 자리를 H^+ 가 채우고 있는 $\text{Ni}_{1-x}\text{H}_x(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로 나타낼 수 있다. H_2O 의 양은 제조 조건에 따라 조금씩 변하나, 여러 연구에서 유사한 범위를 가지는 것으로 보고되고 있으므로^{4),16)} 논의의 편의를 위해 0.64로 가정하였다. 산화/환원시 수화되지 않은 K^+ 가 Ni 결함으로 intercalation/deintercalation 한다고 가정하면, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 산화/환원식은



식 (5)와 같이 제안할 수 있다.

식 (5)에 의하면 분자량 MW_{ilm} 인 수산화 니켈 필름 m_{ilm} 이 산화될 때, 전하량 Q 는

$$Q = ynF, n = m_{ilm}/MW_{ilm} \quad (6)$$

F : Faraday's constant

식 (6)과 같다. 식 (5)로부터 계산된 MW_{ilm} 은 (104.2-57.7x)의 값을 가진다. 식 (6)으로부터 y 를 계산하면,

$$y = Q(104.2 - 57.7x) / (m_{ilm}F) \quad (7)$$

식 (7)과 같다. 산화시 식 (5)의 이론적인 질량 변화와 그림 5의 이론적인 질량 변화와 그림 5의 실험적인 질량 변화를 연결하면,

$$\frac{\Delta m_e}{(Q/F)} = \frac{\Delta m_t}{y} \quad (8)$$

Δm_e : experimental mass change

Δm_t : theoretical mass change

Q : experimental anodic charge

식 (8)과 같다. Δm_t 는 식 (5)로부터 $(xMW_{K^+} + (x+y)MW_{H^+})$ 임을 알 수 있다.

식 (7), (8)로부터 x 와 y 는 각각 평균 0.20, 1.12의 값을 가지며, 이러한 모델로부터 α -Ni(OH)₂의 Ni 평균 산화가는 2.27, γ -NiOOH에서는 3.66가로 계산되었다.

Intercalated H₂O의 몰수를 0.6에서 0.7로 변화시킬 경우, α -Ni(OH)₂와 γ -NiOOH의 Ni 산화가는 각각 2.25, 3.63에서 2.27, 3.68로 변화였다. 이는 intercalated H₂O의 양이 Ni 산화가에 큰 영향을 주지 않음을 의미한다.

여러 연구에서 α -Ni(OH)₂의 Ni 산화가는 3~3.75의 값을 가질 수 있음이 보고되고 있으며,^{3), 4), 6), 7), 17)} 이는 nonstoichiometry 모델의 타당성에 대한 비교 기준이 될 수 있을 것으로 생각된다.

다.

이상의 결과로부터 α -Ni(OH)₂에 대한 nickel deficit nonstoichiometry 모델의 적용은 어느 정도 타당성이 있으며, 좀 더 정확한 모델 확립을 위해서는 용액 및 수산화 니켈 필름 내에 존재 가능한 CO₃²⁻, OH⁻ 등의 여러 음이온들의 영향과 결합의 종류 및 농도 측정에 대한 연구가 필요하다.

β -Ni(OH)₂에서는 면간 거리가 4.6 Å 정도로 매우 좁아 K⁺의 반응 참여를 배제할 수 있으며, H⁺만이 산화/환원시 deintercalation/intercalation 되는 것으로 생각할 수 있다. 그림 6의 β -Ni(OH)₂에서 산화/환원시 질량 변화는 이러한 예상과는 일치하나, 질량 변화폭이 이론적 예상보다 매우 크게 측정되었다. 이러한 β -Ni(OH)₂ 산화/환원 거동의 해석을 위해서는 β -Ni(OH)₂의 제조에 대한 연구가 좀 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

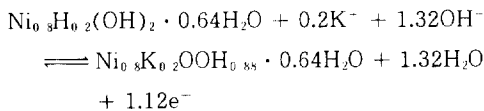
KOH 용액에서 α -Ni(OH)₂는 불안정하여 α -Ni(OH)₂에서 β -Ni(OH)₂로의 상변화가 진행되며, 이에 따른 산화/환원시 질량 변화 거동은 달라지게 된다. 50°C, 6M KOH에서 30분간 ageing 한 그림 7 (b)에서는 산화시 질량 증가폭은 크게 감소하였으나 α -Ni(OH)₂의 거동을 나타내었으며, 환원시에는 질량이 증가하는 β -Ni(OH)₂의 거동을 나타내었다. Ageing 시간이 길어짐에 따라 그림 7 (c)에서와 같이 산화시 질량 감소폭은 작지만 β -Ni(OH)₂의 거동을 나타내었으며, 환원시에는 그림 7 (b)보다 큰 질량 증가를 나타내었다. 한편, 그림 7의 cyclic voltammogram 으로부터 ageing에 따라 전기 화학적으로 α -Ni(OH)₂와 β -Ni(OH)₂의 중간적인 거동을 나타내는 중간상이 생성되며, α -Ni(OH)₂에서 β -Ni(OH)₂로의 상변화가 진행됨을 알 수 있다.

이러한 ageing에 따른 질량 변화 및 전기 화학적인 거동의 변화로부터 질량 변화 거동은 α -Ni(OH)₂와 β -Ni(OH)₂가 ageing 정도에 따라 적정 비율로 섞여 있는 형태와 유사하고 전기 화

학적인 거동은 E_a 가 α -Ni(OH)₂와 β -Ni(OH)₂의 사이에 해당하는 중간상이 생성되고, ageing이 계속 진행됨에 따라 이러한 중간상의 물성이 β -Ni(OH)₂에 가까워지는 것으로 생각된다

5. 결 론

본 연구에서는 Ni(NO₃)₂ 용액에서 turbostratic nature를 나타내는 α -Ni(OH)₂를 전기 화학적으로 제조하였으며, EQCM을 이용하여 KOH 용액에서 이의 산화/환원시 질량 변화 거동을 조사하였다. α -Ni(OH)₂의 산화시 질량 증가와 환원시 질량 감소가 발생하였으며, 질량 변화량과 전하량은 생성된 수산화 니켈의 질량에 직선적으로 비례하였다. 이를 nonstoichiometric α -Ni(OH)₂ 모델의 측면에서 해석하기 위한 첫번째 작업으로 nickel deficit nonstoichiometry를 도입하여 다음과 같은 반응식을 제안하였다.



β -Ni(OH)₂에서는 α -Ni(OH)₂와는 정반대로 산화/환원시 질량 감소/증가가 발생하였으며, 질량 변화폭이 이론적 예상보다 매우 크게 측정되었다. 이러한 β -Ni(OH)₂ 산화/환원 거동의 해석을 위해서는 β -Ni(OH)₂의 제조 과정에 대한 연구가 좀 더 진행되어야 할 것으로 생각된다. KOH 용액에서 α -Ni(OH)₂는 불안정하여 α -Ni(OH)₂에서 β -Ni(OH)₂로의 상변화가 진행되며, 이에 따른 산화/환원시 질량 변화 거동은 달라지게 된다. Ageing이 진행됨에 따라 수산화 니켈 필름의 질량 변화 거동은 α -Ni(OH)₂ 거동으로부터 중간 단계를 거쳐서 점차 β -Ni(OH)₂ 거동으로 변화하며, 이는 질량 변화 거동은 α -Ni(OH)₂와 β -Ni(OH)₂가 적정 비율로 섞여 있는 형태와 유사하고 전기 화학적인 거동은 α -Ni

(OH)₂와 β -Ni(OH)₂의 사이에 해당하는 중간상이 생성되고, ageing이 계속 진행됨에 따라 이러한 중간상의 물성이 β -Ni(OH)₂에 가까워지는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 한국 과학 재단의 연구비 지원(과제번호 : KOSEF 93-0300-01-01-3)으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Dennis A. Corrigan and Richard M. Bendert, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 723 (1989)
2. K. I. Pandya, W. E. O'Grady, D. A. Corrigan, J. McBreen, and R. W. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **94**, 21 (1990)
3. Donald Tuomi, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1 (1965)
4. P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. de Guibert, *J. Power Sources*, **8**, 229 (1982)
5. Dennis A. Corrigan, Sandra L. Knight, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 613 (1989)
6. Bahne C. Cornilsen, Xinoyin Shan and Patricia L. Loyselle, *J. Power Sources*, **29**, 453 (1990)
7. F. Portemer, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 671 (1992)
8. C. Lu, A. W. Czanderna, "Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances", Elsevier Science Publishing Company Inc., New York (1984)
9. S. I. Cordoba-Torresi, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff, and R. Torresi, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1548 (1991)

10. Sathya Motupally, Christopher C. Streinz, and John W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1401 (1995)
11. H. Bode, K. Dehmelt, and J. Witte, *Electrochimica Acta*, **11**, 1079 (1966)
12. R. Barnard, C. F. Randell, F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 109 (1980)
13. 김민석, 김광범, 대한금속학회지, 제 33권, 제 11호 게재 확정
14. C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, *J. PowerSources*, **35**, 279 (1991)
15. G. W. D. Briggs and P. R. Snodin, *Electrochimica Acta*, **27**, 565 (1982)
16. R. Barnard, C. F. Randell, F. L. Tye, *J. Electroanal. Chem.*, **119**, 17 (1981)
17. W. M. Vogel, *Electrochimica Acta*, **13**, 1815 (1968)