

Phthalate 완충용액에서 전해 석출한 철족 원소의 산화 용해 반응

천정균* · 김연규
한국의국어대학교 자연과학대학 화학과
(2006. 11. 8 접수)

Anodic Dissolution of Electrodeposited Iron Group Elements in Phthalate Buffer Solution

Jung-Kyoon Chon* and Younkyoo Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do, 449-791, Korea
(Received November 8, 2006)

요 약. 금(Au) 전극 위에 전해 석출한 철족 원소(Fe, Co, Ni)를 전극으로 phthalate 완충 용액에서 철족 원소의 부식과정을 조사하였다. Phthalate 완충용액의 pH의 변화에 대한 부식전위와 부식전류를 측정하여 각 원소(Fe, Co, Ni)전극의 산화반응과 환원반응에 대한 Tafel 기울기를 구하였으며 Tafel 기울기를 포함한 정량적인 전기화학 인자를 측정하여 전극의 산화반응과 환원반응에 대한 반응 메커니즘을 제안하였다. Phthalate 완충 용액에 존재하는 화학 종의 흡착은 철족 원소 전극의 산화반응에 영향을 미치는 것으로 보인다.

주제어: Anodic dissolution, Fe, Co, Ni, Phthalate buffer

ABSTRACT. The anodic dissolution of electrodeposited iron group elements (Fe, Co, Ni) were studied in phthalate buffer solution. The pH dependence of the corrosion potential, the corrosion current and Tafel slope was measured for each element. Based on the electrochemical parameters including Tafel slopes, we proposed the redox mechanism of the corrosion and the passivation. The adsorption of various phthalate species on the electrodeposited iron group elements seemed to be affected the corrosion mechanisms.

Keywords: Anodic Dissolution, Fe, Co, Ni, Phthalate Buffer

서 론

철족 원소(Fe, Co, Ni)의 부식에 관한 연구는 철족 원소의 효용성 때문에 광범위하게 연구되었다.¹⁻⁴ 철에 대한 부식 과정 연구들은 주로 산성 수용액과 염기성 수용액에서 수행되었으며 여러 경로의 반응 메커니즘이 제안된 바 있으며 염화 이온과 같이 금속 표면에 흡착이 잘되는 음이온은 부식을 촉진시켜 공식(pitting corrosion)이 일어난다고 알려져 있다.³ 최근에 Seo⁵ 등은 EQCM(electrochemical quartz crystal

microbalance) 실험 기법을 이용하여, 인산-완충용액에서 철이 부식되는 반응 메커니즘이 pH 5.0 부근에서 달라짐을 보고한 바 있다.

코발트(Co)의 부식과 부동화에 관한 전기화학 연구는 1900년대 초에 Byers⁶, Grube와 Feucht⁷에 의하여 처음으로 보고된 이래, 현재까지 많은 연구자들의 지속적인 관심의 대상이었으며 주로 산성 수용액과 염기성 수용액에서 일어나는 부식 반응 메커니즘과 부동화(passivation) 현상으로 생성되는 피막의 성질에 관한 연구가 이루어 졌다.⁸⁻¹⁴ 아울러서 염화이

온(Cl^-) 등의 할로겐화 이온의 첨가에 따라 일어나는 공식(pitting corrosion)에 관한 연구도 활발히 진행되었다.¹⁵⁻¹⁷ 그러나 다른 철족 금속인 철(Fe)과 니켈(Ni) 보다는 연구의 관심도가 부족하였다. 이는 Co와 Co-관련 물질의 상업적 응용도가 Fe와 Ni에 비하여 낮았기 때문이다. 최근에 우주항공 기술 개발의 일환으로 Co의 초 합금(super alloy)이 개발되어¹⁸⁻¹⁹ Co의 부식과 부동화에 관한 연구가 활발해지면서 Foelske는 X-선 광전자 분광법에 의하여 Co의 부동화 피막이 일차적으로 낮은 전위에서 Co(II)-oxide가 생성되고, 더 높은 전위에서는 Co(III)-oxide가 생성된다고 제안한 바 있다.¹⁴

다른 철족 금속보다 화학적으로 안정한 니켈은 재료의 부식을 방지하는 효과가 탁월하기 때문에 공업적으로 광범위하게 사용되고 있다. 니켈을 도금한 재료는 자동차 공업에 사용되는 부품을 제작하거나 공구류를 제작할 때 자주 사용되기 때문에 산성 및 염기성 수용액에서 니켈의 부식에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.²⁰⁻²¹ 최근에는 더 좋은 방식효과를 얻기 위한 부식 억제 제에 관한 연구에 중점을 두고 있다.²²⁻²⁴

본 연구에서는 금(Au)에 철족 원소(Fe, Co, Ni)를 도금한 전극을 이용하여 phthalate 완충 용액에서 일어나는 부식에 대하여 Tafel 기울기를 포함한 정량적인 전기화학적 인자의 pH의 의존도를 조사하여 각 원소의 산화 환원 반응 네커니즘을 제안하였다.

실 험

기기 및 시약

작업전극은 BAS(bioanalytical system)사 제품으로 직경이 2.0 mm인 원판 형 금(Au-DISK)전극에 철의 경우 황산염 전해 셀($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 350 g/L, H_2SO_4 pH=3.0)에서 60 mA/cm^2 의 전류밀도로 환원 분해에 의하여, 코발트의 경우 황산염 전해 셀(sulfate bath: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3$)에서 1.2 mA/cm^2 의 전류밀도로 환원분해로, 니켈은 복염 전해 셀(double salt bath: $\text{NiSO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_3\text{BO}_3$)에서 60 mA/cm^2 의 전류밀도로 환원 전해에 의하여 식출하였다.²⁵ 도금의 기질로 금을 사용한 이유는 부식실험 중에 철족 원소가 벗겨질 때 육안으로 쉽게 구별할 수 있기 때문이다. 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로

구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 전기화학 실험은 Ar 대기 아래에서 수행하였으며, 개인용 컴퓨터로 조정하는 EG&G PAR model 273 Potentiostat/Galvanostat와 model 377A Coulometric cell system을 이용하였으며 software는 동일 회사의 M352를 사용하였다. 본 실험에 사용한 시약은 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약들이고 이온세기는 0.10 M로 하였다. 금전극에 도금하기 전과 후에 No. 1000의 사포(emery paper)에 이어서 0.1 μm alumina 곤죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다.

결과 및 고찰

Phthalate 완충용액에서의 Tafel 기울기와 부식 전류 그리고 부식 전류

pH 2.11~7.06의 phthalate 완충용액에서 약 -1.1 V에서 -0.4 V 까지 전극전위를 5 mV/sec 속도로 변화시키면서 측정된 전해 식출한 철 전극의 전류밀도로 부터 얻은 Tafel plot을 Fig. 1에 나타내었다. 철뿐만 아니라 코발트와 니켈에 대하여 산화용해 반응이 일어나는 영역과 환원 반응이 일어나는 영역에서 각각 linear fitting을 적용하여 Tafel plot으로부터 얻은 Tafel 기울기를 Table 1에 요약하였다.

Table 1을 개관적으로 볼 때 Fe의 β_a , β_c 는 pH와 무관하게 ~35 mV , ~42 mV 로 일정하나 Co의 경우 β_c 의 경우 pH와 무관하게 ~120 mV 이나 β_a 는 pH < 4.0

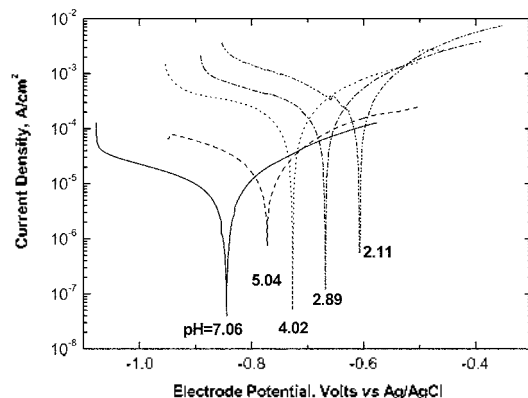


Fig. 1. Typical Tafel plots for the Fe-disc electrode in phthalate buffer solutions (scan rate: 5 mV/sec).

Table 1. Tafel slopes obtained from the Tafel plots in phthalate buffer solutions. β_a : anodic Tafel slope, β_c : cathodic Tafel slope.

pH	Fe		Co		Ni	
	β_a , V	β_c , V	β_a , V	β_c , V	β_a , V	β_c , V
2.11	0.035	0.043	0.103	0.112	0.114	0.093
2.89	0.032	0.042	0.131	0.106	0.116	0.076
4.02	0.035	0.042	0.124	0.092	0.130	0.060
5.03	0.037	0.041	0.092	0.119	0.120	0.064
6.02	0.035	0.043	0.058	0.126	0.130	0.091
7.06	0.034	0.040	0.065	0.147	0.119	0.120

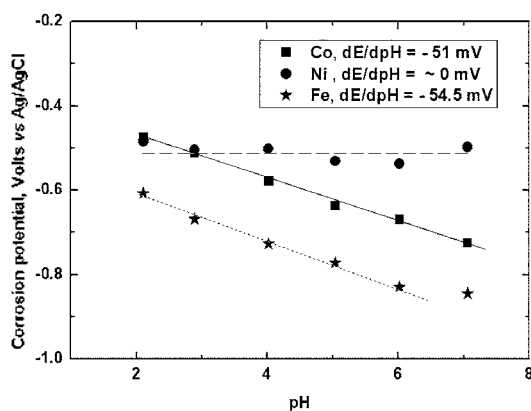


Fig. 2. The pH dependence of the corrosion potential in phthalate buffer solutions.

에서는 ~ 120 mV, pH > 4.0에서는 ~ 60 mV 임을 알 수 있다. Ni의 경우 β_a 는 ~ 120 mV, β_c 는 120~60 mV 사이의 값이 관찰 되었다. 이러한 Tafel 기울기들은 다음에 논의할 부식 메커니즘의 중요한 단서가 될 것이다.

Fig. 2와 3은 phthalate 완충용액의 pH의 변화에 따라 철족 원소의 산화와 환원 반응이 일어나는 두 영역의 Tafel 선이 만나는 점으로부터 얻은 부식전위 (E_{cor})와 부식전류(i_{cor})의 값을 pH의 변화에 따라 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Fe와 Co의 부식전위는 pH가 증가하면 감소하는 경향을 보이지만 Ni는 pH가 증가해도 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 부식 전위의 pH 의존도 역시 전극의 산화과정을 이해하는 중요한 열쇠가 된다. Fig. 3은 phthalate 완충용액의 pH의 변화에 대한 부식 전류의 상용로그 값을 도시한 것으로 Fe의 경우 pH 영역에 무관하게 $d(\log i)/dpH = -0.41$ 의 값을 보이고 있으나 Co와 Ni의 경우 pH 4를 기점으로 $d(\log i)/dpH$ 의 값이 크게 변

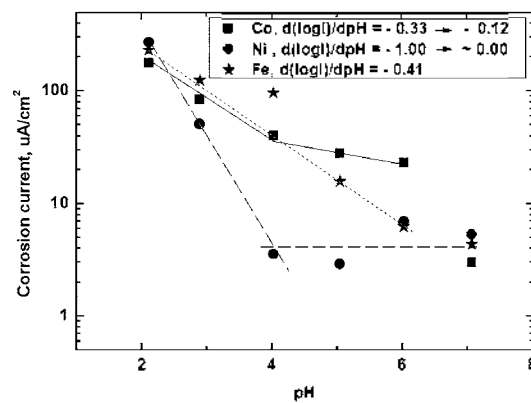


Fig. 3. The pH dependence of the corrosion current in phthalate buffer solutions.

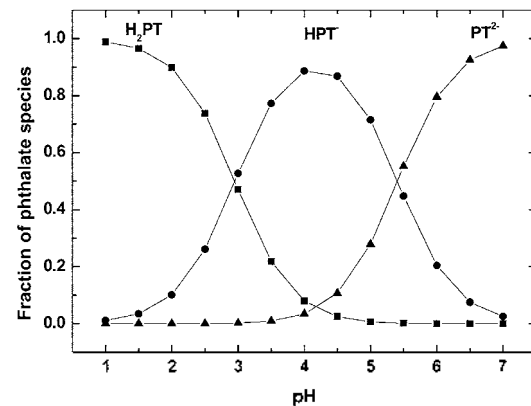


Fig. 4. The pH dependence of the various phthalate chemical species.

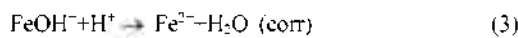
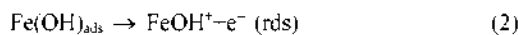
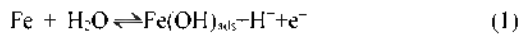
함을 알 수 있다. 이는 phthalate 완충용액을 구성하고 있는 화학 종의 성분 변화와 일치하고 있다. Fig. 4의 pH에 따른 각 phthalate 화학 종의 몰 분율(mole fraction)은 평형상수로부터 열역학적으로 계산한 것이다.²⁶ Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH < 4.0 일 때는

H₂PT와 HPT가 주 화학 종으로 존재하는 원충 용액 계이나, pH>4.0 일 때는 HPT⁻와 PT²⁻의 비율이 pH를 결정하는 원충 용액이다. Fig. 3에서 HPT⁻의 비율이 최대값을 보이는 pH 4.0를 기점으로 Co와 Ni의 d(logI)/dpH 값이 크게 변하는 것으로 보아 HPT⁻와 PT²⁻의 흡착이 전극의 산화나 환원반응 속도에 영향을 끼칠 수 있다.

Phthalate 원충용액에서 Fe의 산화 환원 반응

Table 1을 개괄적으로 볼 때 β₁와 β₂는 pH와 무관하게 각각 -35 mV, -42 mV로 일정하며 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 dE_{corr}/dpH = -54.5 mV이며 dlogI_{corr}/dpH = -0.41이다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 phthalate 원충용액에서 Fe 부식은 1-전자이동의 산화반응을 속도결정단계로 다음과 같은 반응 메커니즘으로 설명할 수 있다.

산화반응



이 경우 산화전류 I_{diss}는 속도 결정 단계(rds: rate determining step)인 반응식 (2)에 의해서 결정되며 다음과 같이 나타낼 수 있다. 평형상태 (1)에 대하여

$$k_{1f}(1-\theta)\exp\{\alpha_{s1}FE/RT\} = k_{1r}\theta[\text{H}^+]\exp\{-\alpha_{c1}FE/RT\}$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_{1f}/k_{1r})(1/[\text{H}^+])\exp\{(\alpha_{s1}-\alpha_{c1})FE/RT\}$$

$$= K_1(1/[\text{H}^+])\exp\{(\alpha_{s1}+\alpha_{c1})FE/RT\}$$

여기에서 θ는 coverage를 나타내며 부식전류 I_{diss}는 다음 식으로 주어진다.

$$I_{\text{diss}} = 2FK_2\theta\exp\{\alpha_{c2}FE/RT\} \quad (4)$$

낮은 coverage 즉 θ가 zero에 접근하면 부식전류 I_{diss}는 식 (5)가 된다.

$$I_{\text{diss}} = 2FK_1k_2(1/[\text{H}^+])\exp\{(\alpha_{s1}-\alpha_{c1}-\alpha_{c2})FE/RT\} \\ = FK_1k_2(1/[\text{H}^+])\exp\{3FE/2RT\} \quad (5)$$

식 (5)로부터 얻어지는 anodic Tafel 기울기, dE/dlogI = -40 mV로, 이는 실험에서 얻은 -35 mV와 근접하고 있다(이 논문에서 나타나는 α_s과 α_c는 반응의 전이 계수 또는 대칭인자로 일반적으로 1/2이며 K는 평형

상수, k는 속도상수, R은 기체상수, F는 Faraday 상수, T는 절대온도, E는 전극전위이다.)

환원반응



반응식 (6)으로부터

$$k_{c1}[\text{H}^+]\exp\{-\alpha_{c1}FE/RT\} = k_{c2}[\text{H}_{\text{ads}}]\exp\{\alpha_{a1}FE/RT\} \quad (8)$$

환원전류 I_{cath}는 반응식 (7)에 의해서 결정되며

$$I_{\text{cath}} = 2FK_3[\text{H}_{\text{ads}}][\text{H}^+]\exp\{-\alpha_{c2}FE/RT\} \\ = 2FK_3k_3[\text{H}^+]^2\exp\{-(\alpha_{a1}-\alpha_{c1}-\alpha_{c2})FE/RT\} \\ = 2FK_3k_3[\text{H}^+]^2\exp\{-3FE/2RT\} \quad (9)$$

식 (9)로부터 얻어지는 cathodic Tafel 기울기, dE/dlogI_{cath} = -40 mV로 이 역시 실험값과 일치하고 있다.

부식전위(E=E_{corr})에서 (5)식 I_{diss}와 (9)식 I_{cath}은 같다. 따라서 exp{3FE/RT} = constant*[H²]가 성립하므로 이론적으로 얻어지는 부식전압의 pH 의존도 dE_{corr}/dpH = -59.2 mV로 이는 실험에서 얻은 -54.5 mV에 근접하고 있다. 부식전압에서 흐르는 전류는 부식전류이다. 부식전류의 pH 의존도를 구하기 위하여 I_{corr}=I_{diss}=I_{cath}를 이용하면 I_{corr}²=I_{diss}*I_{cath}=constant*[H²]가 된다. 이 식으로부터 얻은 이론적인 부식전류의 pH 의존도 dlogI_{corr}/dpH = -0.5이다. 이는 실험값 -0.41과 약간의 차이를 보이고 있으나 이러한 차이는 Fe 전극에 H₂O이 흡착되는 과정(반응 1)에 H₂PT와 HPT가 영향을 미치기 때문일 것이다.*

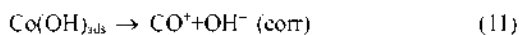
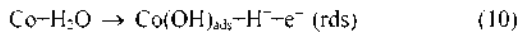
Phthalate 원충용액에서 Co의 산화 환원 반응

Table 1에서 보는 바와 같이 Co가 용해되는 영역의 Tafel 기울기는 pH의 변화에 크게 의존하며 부식전류 역시 pH 의존도를 보인다. Table 1을 개괄적으로 볼 때 β₃는 pH와 무관하게 -120 mV이며 β₄의 경우 pH < 4.0에서는 -120 mV, pH > 4.0에서는 -60 mV라 할 수 있으며 Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 dE_{corr}/dpH = -51 mV이며 dlogI/dpH의 경우 pH < 4.0에서는 -0.30, pH > 4.0에서는 -0.12이다. Phthalate 원충용액에서 Co의 부식이 pH 4.0을 기점으로 다른 양상을 보이는 이유는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH 4.0 부근에서 용액의 주성분이 H₂PT, HPT에서 HPT⁻,

PT⁻로 변화되기 때문일 것이다. 그러므로 phthalate 완충용액에서 Co의 부식반응은 pH 4.0을 중심으로 서로 다른 반응 메커니즘으로 설명되어야 할 것이다.

pH < 4.0 일 경우

산화반응



이 경우 산화전류 I_{diss} 는 반응식 (10)에 의해서 결정되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_{\text{diss}}=Fk_{10}\exp\{\alpha_{a10}FE/RT\} \quad (13)$$

식 (13)로부터 얻어지는 anodic Tafel 기울기, $dE/d\log I$ \approx -120 mV로, 이는 실험에서 얻은 \sim 120 mV와 오차 범위 안에서 잘 일치한다.

환원반응



환원전류 I_{cath} 는 반응식 (14)에 의해서 결정되며 식 (16)이 될 것이다.

$$I_{\text{cath}}=2Fk_{14}[\text{H}^+]\exp\{-\alpha_{c14}FE/RT\} \quad (16)$$

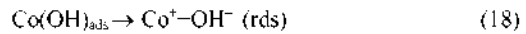
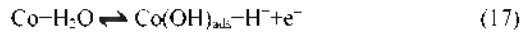
식 (16)으로부터 얻어지는 cathodic Tafel 기울기 역시 \sim 120 mV로, 이는 실험에서 얻은 \sim 120 mV와 오차 범위 안에서 잘 일치하고 있다.

알 질 Fe의 산화 환원 반응에서 적용했던 것과 같은 방법으로 부식 전위와 부식 전류를 구하면 부식 전압의 pH 의존도 $dE_{\text{corr}}/dpH = -59.2$ mV로 이는 실험에서 얻은 -51 mV에 근접하고 있다. 식으로부터 얻은 이론적인 부식전류의 pH 의존도 $d\log I_{\text{corr}}/dpH = -0.5$ 이다. 이는 실험값 -0.33과 차이를 보이고 있으나 이러한 차이는 Co 전극에 H₂O이 흡착되는 과정(반응 10)에 H₂PT와 HPT가 영향을 미치기 때문일 것이다.

pH > 4.0 일 경우

이 경우에 cathodic Tafel 기울기 β_c 는 pH < 4.0에서와 같은 \sim 120 mV 이지만 anodic Tafel 기울기 β_a 는 pH < 4.0일 경우와 다르게 \sim 60 mV에 접근한다. 그러므로 다음과 같은 산화반응 과정을 제안하였다.

산화반응



반응 (18)에 대한 속도식은 다음과 같다.

$$k_{+17}(1-\theta)\exp\{\alpha_{a17}FE/RT\}=k_{-17}\theta[\text{H}^+]\exp\{-\alpha_{c17}FE/RT\}$$

$$\theta/(1-\theta)=(k_{+17}/k_{-17})(1/[\text{H}^+])\exp\{(\alpha_{a17}+\alpha_{c17})FE/RT\}$$

$$=K_{17}(1/[\text{H}^+])\exp\{(\alpha_{a17}+\alpha_{c17})FE/RT\}$$

여기에서 θ 는 coverage를 나타내며 부식전류 $I=k\theta$ 에 의하여 얻을 수 있다. 낮은 coverage 즉 θ 가 zero에 접근하면 부식전류 I_{diss} 는 식 (19)이 된다.

$$I_{\text{diss}}=k_{18}K_{17}(1/[\text{H}^+])\exp\{(\alpha_{a17}-\alpha_{c17})FE/RT\}$$

$$=k_{18}K_{17}(1/[\text{H}^+])\exp\{FE/RT\};(\alpha_{a17}=\alpha_{c17}=1/2) \quad (19)$$

식 (19)로부터 얻어지는 anodic Tafel 기울기, $dE/d\log I$ \approx -60 mV로 실험에서 얻은 \sim 60 mV와 오차 범위 안에서 잘 일치한다. 반면에 환원 반응의 경우는 pH < 4.0의 경우와 동일하다.

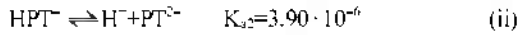
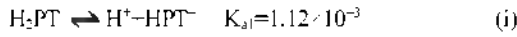
앞과 같은 방법으로 부식 전위와 부식 전류를 구하면 부식전압의 pH 의존도 $dE_{\text{corr}}/dpH = -80$ mV로 이는 실험에서 얻은 -51 mV와 상당한 차이를 보이며 식으로부터 얻은 이론적인 부식전류의 pH 의존도 $d\log I_{\text{corr}}/dpH$ 역시 -0.5로 이는 실험값 -0.33과 차이를 보이고 있으나 이러한 차이는 Co 전극에 H₂O가 흡착되는 과정에서 pH가 증가할수록 HPT는 감소하고 PT⁻는 증가하여 Co전극에 H₂O가 흡착되는 과정에 영향을 미치기 때문일 것이다.⁵

Phthalate 완충용액에서 Ni의 산화 환원 반응

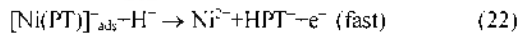
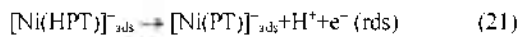
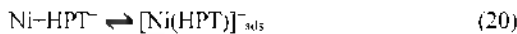
Table 1에서 보는 바와 같이 Ni가 용해되는 영역의 Tafel 기울기는 pH의 변화에 관계없이 거의 일정한 값을 가진다. Fig. 2에서 보는 부식 전위 역시 pH의 변화와 관계없이 거의 일정한 값을 가지며 이는 Fe과 Co의 경우와는 확연히 다르다. 그러나 부식 전류의 경우 pH 의존도를 보인다. Table 1을 개괄적으로 볼 때 β_a 는 pH와 무관하게 \sim 120 mV이며 β_c 는 60 mV \sim 120 mV 사이의 값을 가지며 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 $dE_{\text{corr}}/dpH = \sim 0$ mV이며 $d\log I/dpH$ 의 경우 pH < 4.0에서는 -1.0, pH > 4.0에서는 ~ 0 이다. 이러한 실험 결과를 설명하기 위하여 phthalate 완충용액에서 Ni의 부식은 phthalate 화학종의 흡착 평형이 선

행되는 1-전자이동의 산화반응(CrEi 반응구조)을 속도 결정단계로 다음과 같은 반응 메커니즘을 제안하고자 한다.

용액의 평형



산화반응



화학적 평형반응이 일어난 후에 전자이동이 일어난다고 생각하면 위 반응식에 대하여 다음과 같은 식을 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} k_{-20}(1-\theta)[HPT^-] &= k_{20}\theta \\ \theta/(1-\theta) &= (k_{+20}/k_{-20})[HPT^-] \\ &= K_{20}[HPT^-] = K_{20}K_{a1}[H_2PT]/[H^+] \end{aligned} \quad (23)$$

여기서 θ 는 coverage를 나타내며 부식전류 I_{diss} 는 식 (24)로 주어진다.

$$I_{diss} = 2Fk_{21}\theta \exp\{\alpha_{21}FE/RT\} \quad (24)$$

pH < 4.0인 경우 흡착에 참여하는 $[HPT^-]$ 의 농도가 낮아 coverage 즉 θ 가 zero에 접근한다고 생각하면 식 (23)에서 $\theta = K_{20}K_{a1}([H_2PT]/[H^+])$ 이며 이 경우 부식전류 식 (24)로부터 식 (25)를 얻는다.

$$I_{diss} = 2Fk_{21}K_{20}K_{a1} \{ [HPT^-]/[H^+] \} \exp\{\alpha_{21}FE/RT\} \quad (25)$$

이 경우 β_c 는 120 mV로 실험값과 잘 맞는다.

pH > 4.0인 경우 흡착에 영향을 주는 $[HPT^-]$ 와 $[PT^{2-}]$ 의 몰 분율의 합은 일정해진다. 이 경우 θ 가 1에 접근하는 full coverage 상태가 되는 것으로 보이며 부식전류 식 (24)는 식 (26)으로 나타낼 수 있다.

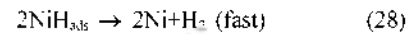
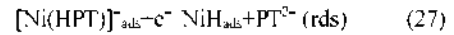
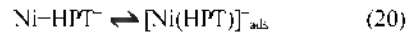
$$I_{diss} = 2Fk_{21} \exp\{\alpha_{21}FE/RT\} \quad (26)$$

식 (26)으로부터 얻어지는 anodic Tafel 기울기 β_a 역시 120 mV로 실험값과 일치한다.

환원반응

실험에서 얻은 측정값은 60 mV~120 mV이나 Ni의 경우 정류 상태(stationary)에서는 130 mV, 비 정

류(non-stationary) 상태에서는 67 mV로 다양한 cathodic Tafel 기울기가 보고된 바 있다.¹⁾ 따라서 본 실험의 결과를 120 mV로 간주하여 산화반응과 유사한 반응식을 쓰면 다음과 같다.



산화반응과 같은 개념을 도입하여 pH < 4.0에서 환원전류 I_{cath} 를 구하면 식 (29)와 같다.

$$\begin{aligned} I_{cath} &= 2Fk_{27}\theta \exp\{-\alpha_{27}FE/RT\} \\ &= 2Fk_{27}K_{20}K_{a1} \{ [HPT^-]/[H^+] \} \exp\{-\alpha_{27}FE/RT\} \end{aligned} \quad (29)$$

식 (29)로부터 얻는 cathodic Tafel 기울기 β_c 는 120 mV이다. pH > 4.0인 경우 산화반응과 마찬가지로 θ 가 1에 접근한다고 생각하면 환원전류 I_{cath} 는 식 (30)으로 쓸 수 있다.

$$I_{diss} = 2Fk_{27} \exp\{-\alpha_{27}FE/RT\} \quad (30)$$

이 경우 cathodic Tafel 기울기 β_c 역시 120 mV이다.

부식전위($E=E_{corr}$)에서는 I_{diss} 와 I_{cath} 은 같다. 따라서 pH에 무관하게 $\exp\{(\alpha_{21}-\alpha_{27})FE_{corr}/RT\} = \text{constant}$ 가 성립하므로 부식전위의 pH 의존도는 $dE_{corr}/dpH=0$ 이 되며 이는 Fig. 2의 결과와 일치한다. 뿐만 아니라 $I_{corr}^2 = I_{diss} \cdot I_{cath}$ 을 이용하여 pH < 4.0에서 식 (25)와 (29)로부터 구한 이론적인 부식전류의 pH 의존도 $d \log I_{corr}/dpH = -1.0$ 으로 이는 Fig. 3에서 pH가 4.0 이하일 때의 결과와 일치하며 pH > 4.0인 경우 식 (26)과 (30)으로부터 얻은 이론적인 부식전류의 pH 의존도 $d \log I_{corr}/dpH = 0$ 으로 이는 Fig. 3에서 pH가 4.0보다 클 경우의 결과와 일치하고 있다.

결 론

Phthalate 원충용액에서 철족 원소(Fe, Co, Ni)의 산화 용해 반응은 서로 다른 메커니즘에 의해서 진행되는 것으로 보인다. Fe의 경우 β_a 와 β_c 는 pH와 무관하게 거의 일정하였으며 dE_{corr}/dpH 와 $d \log I_{corr}/dpH$ 역시 일정하였다. 이러한 실험 결과는 Fe 부식이 $Fe(OH)_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e^-$ 로 이루어지는 1-전자이동의 산화반응이 속도 결정 단계일 때 잘 설명할 수 있었다. Co의 산화반응의 경우 β_c 는 pH에 의존하지 않았으

나 β 와 $d\log i_{\text{cor}}/dpH$ 은 pH 4.0을 중심으로 서로 다른 값을 나타내었다. 이는 Co 부식의 속도 결정 단계가 pH의 변화에 따르는 phthalate 화학종의 농도에 따라 변함을 보여 주고 있다. Ni의 경우 β 와 dE_{cor}/dpH 은 pH에 대한 의존도를 보이지 않았으나 $d\log i_{\text{cor}}/dpH$ 은 pH 4.0을 중심으로 서로 다른 값을 보여 주고 있다. 이러한 결과를 바탕으로 Ni의 부식은 phthalate 화학종의 흡착 평형이 선행되는 1-전자이동의 산화 반응(CrEi 반응구조)을 속도 결정 단계로 하는 반응 메커니즘을 제안할 수 있었다.

본 연구는 2006년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

인용문헌

1. Heusler, K. E. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A. **1982**; Vol. IX, part A, p 229.
2. Drazic, D. M. In *Modern Aspect of Electrochemistry*; Conway, B. E.; Bockris, J. O'M.; R.E. White, R. E. Eds.; Plenum Press: New York, U. S. A. **1989**, Vol. 19, p 69.
3. Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry*; Plenum Press: New York, U. S. A. **1993**, p 756.
4. Gavrilla, M.; Millet, J. P.; Mazille, H.; Marchadise, D.; Cuntz, J. M. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *123*, 164.
5. Kurosaki, M.; Seo, M. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2597.
6. Byers, H. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, 1718.
7. Gruber, G.; Feucht, O. *Z. Elektrochem.*, **1922**, *28*, 568.
8. Heusler, K. E. *Corros. Sci.* **1965**, *6*, 183.
9. Sazou, D.; Pagitsas, M.J. *Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 171.
10. Badawy, W. A.; F.M. Al-Kharafi, F. M.; Al-Ajimi, J. R. *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 693.
11. Behl, W. K.; Toni, J. E. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *31*, 63.
12. Chon, J. K.; Paik, W. *J. Kor. Chem. Soc.* **1974**, *18*, 391.
13. Burnstein, G. T.; Davies, D. H. *Corros. Sci.* **1980**, *20*, 989.
14. Foelske, A.; Strehblow, H. H. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *29*, 548.
15. Pickering, H. W.; Frankenthal, R. P. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1297.
16. O. J. Murphy, O. J.; Bockris, J. O'M.; Larbajal, J. L.; Zelenay, P.; Mizuno, T. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1793.
17. Gallant, D.; Simard, S. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1810.
18. Huang, J.; Kargl-Simard, C.; Oliazadeh, M.; Alfantazi, A. *Hydrometallurgy*, **2004**, *75*, 77.
19. Gallant, D.; Pezolet, M.; Jacques, A.; Simard, S. *Corr. Sci.* **2006**, *48*, 2547.
20. Rossi, R.; Chini, F.; Straffelini, G.; Bonora, P. L.; Moschini, R.; Stampali, A. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *173*, 235.
21. Arvia, A. J.; Posadas, D. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A. **1975**; Vol. III, p 211.
22. Guo, R.; Liu, T.; Wei, X. *Colloids and Surf. A*, **2002**, *209*, 37.
23. Mucalo, M. R.; Li, Q. *J. Colloid and Interf. Sci.* **2004**, *269*, 370.
24. Ozyilmaz, A. T.; Kardas, G.; Erbil, M.; Yazici, B. *App. Surf. Sci.* **2005**, *24*, 297.
25. Morral, F. R.; Safranek, W. H. In *Modern Electroplating*; Lowenheim, F. A., Ed.; John-Wiley and Sons: New York, U. S. A. **1993**, p 152.
26. D. C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis," 6th Ed. Freeman and Co., New York. **2003**, p 203.