

## Borate 완충용액에서 아연의 부동화 피막의 생성 과정과 전기적 특성

정세진 · 김연규\*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과  
(접수 2011. 9. 7; 게재확정 2011. 12. 31)

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

Sejin Chung and 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 7, 2011; Accepted December 31, 2011)

**요 약.** Borate 완충용액에서 Zn의 부동화 피막이 생성되는 과정과 부동화 피막의 전기적 특성을 조사하였다. 이 때 생성되는 산화피막은 Mott-Schottky 식이 적용되는 n-형 반도체 성질을 보였으며, ZnO와 Zn(OH)<sub>2</sub>로 구성되어 두 종류의 주개(깊은 주개와 얇은 주개)가 존재함을 알 수 있었다.

**주제어:** 아연, 부식, 부동화, 반도체, Mott-Schottky

**ABSTRACT.** We have investigated the growth kinetics and electronic properties of passive film of zinc in borate buffer solution. The oxide film formed in passivation process of zinc has showed the electronic properties of n-type semiconductor based on the Mott-Schottky equation. And it was found out that the oxide film consisted ZnO and Zn(OH)<sub>2</sub> was composed of deep and shallow donors.

**Key words:** Zinc, Corrosion, Passivation, Semiconductor, Mott-schottky

## 서 론

아연(zinc)은 다른 금속보다 가격이 저렴할 뿐만 아니라 낮은 평형전위(negative reversible potential), 높은 비 에너지(high specific energy) 특성이 있어 전기적 매개체와 에너지 보관장치 등으로 사용할 수 있는 매력적인 물질 이기에 아연의 부식과 부동화에 관한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.<sup>1,4</sup> 아연의 부동화 피막은 부식에 의하여 생성된 Zn<sup>2+</sup> 이온이 OH<sup>-</sup> 이온과 반응하여 Zn(OH)<sub>2</sub>가 먼저 생성된 후 점차적으로 ZnO로 변하여 부동화 피막은 주로 ZnO로 구성되어 있음이 X-선 회절 기법을 통하여 확인된 바가 있다.<sup>5-8</sup> 뿐만 아니라 중성 또는 염기성 수용액에서 생성된 ZnO 피막이 n-형 반도체의 특성을 보인다고 보고한 연구도 있다.<sup>9,10</sup>

본 연구에서는 Zn의 부식과 부동화 반응구조에 관한 저자들의 선행 연구에<sup>11</sup> 이어 산화 피막의 성장구조와 이 피막의 전기적 특성을 조사하였다.

## 실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 EuroCell System을 이용하여 수행하였다. 이 때 사용한 전해 용기(cell)는 기준전극 과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하였다. 측정된 데이터는 동일 사에서 제공한 Gamry Echem Analyst software를 사용하여 분석하였다.

작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.99%, 직경 7.4 mm인 아연 막대를 절연성 epoxy 수지로 가공하여 원판 형 아연(Zn-DISK)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성하였다. 따라서 본 논문에서 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 실험은 0.5 M 붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 수용액에 0.5 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH가 8.95로 맞춘 완충용액에서, 아르곤(Ar)을 10분 동안 purging한 후 Ar 분위기

기에서 하였다. 매 번 측정 전에 No. 1200의 연마 지(emery paper)로 아연 전극의 표면을 연마한 후 증류수로 씻은 아연 전극을 -1.3 V에서 60초 동안 사전 환원(pre-reduction)을 시킨 후 30초 동안 평형 시간을 둔 다음에 측정하였다.

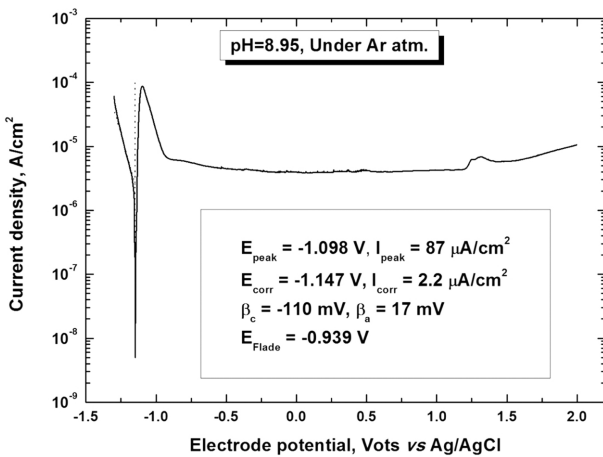
**결과 및 고찰**

**변 전위 측정(Potentiodynamic(Pd) Measurements)**

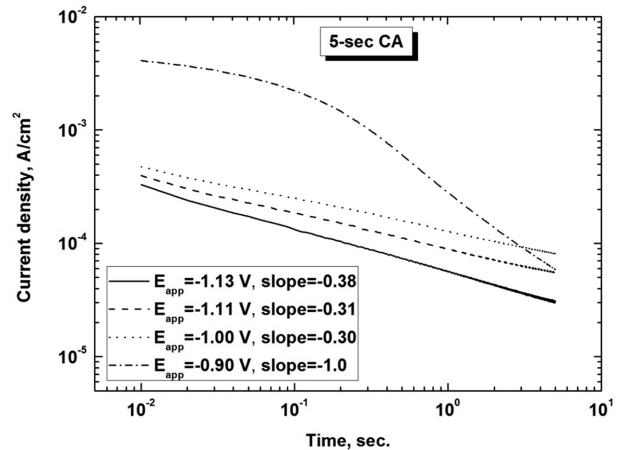
pH 8.95인 borate 완충용액에서 측정한 대표적인 Pd곡선과 이 곡선에서 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 나타내었다. 산화와 환원 반응의 Tafel 선이 만나는 점으로부터 부식전위( $E_{corr}=-1.147$  V)와 부식전류( $I_{corr}=2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )를 산출하였다. 각 영역에서 일어나는 전 반응(overall reaction)은 반응(1)~(5)과 같다.<sup>11</sup> 부식전위와 산화반응의 봉우리 전위( $E_{peak}=-1.098$  V) 사이에서 반응(1)과 같은 아연의 양극 용해반응이 지배적으로 일어나나, 봉우리 전위보다 양의 전위에서는 반응식 (2)와 같은 침전반응 때문에 산화전류가 감소한 것으로 보인다. Flade 전위( $E_{Flade}=-0.939$  V)부터 반응(2)에 이어 반응(3)이 일어나거나, 반응(4)에 의하여 ZnO가 생성되어 효과적인 부동화 상태를 유지하는 것으로 보인다. 또한 부식전위보다 음의 영역에서는 반응(5)와 같이 물이 분해하는 환원반응이 일어날 것이다.

- $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (Anodic dissolution of Zn) (1)
- $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$  (Precipitation reaction) (2)
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  (Field assisted dehydration) (3)
- $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$  (passivation reaction) (4)
- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$  (5)

산화반응의 반응구조는 반응(6)~(9)와 같이 제안된 바 있다.<sup>11</sup>



**Fig. 1.** Potentiodynamic polarization curve of zinc electrode in borate buffer (pH=8.95) under argon atmosphere (dE/dt = 1 mV/sec).



**Fig. 2.** Typical curves of the logarithmic current densities against the logarithmic time during 5 sec. in borate buffer solution (pH=8.95).

- $\text{Zn} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}_{\text{ads}} + \text{e}^-$  (fast) (6)
  - $2\text{ZnOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{Zn} + \text{OH}^-$  (rds, corrosion) (7)
  - $\text{ZnOH}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$  (rds, passivation) (8)
- or
- $\text{ZnOH}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$  (9)

**대 시간 전류법과 막 성장(Chronoamperometry and Film growth)**

일정한 전극전위에서 5초 동안에 흐르는 전류의 변화와 각 경우의 기울기(dlogI/dlogt)를 Fig. 2에 나타내었다. 만일 부식반응이 반응식(1)과 같은 반응만 일어나 확산속도에 의존한다면 Cottrell 식( $I \propto t^{-1/2}$ )이 적용되어 dlogI/dlogt는 -0.5가 될 것이다.<sup>12</sup> 그러나 Fig. 2에서 부식영역, 즉  $E_{corr}$ 과  $E_F$  사이의 경우 기울기가 약 -0.3~0.4로 -0.5에 접근하지만 일치하지는 않는다. 이는 반응(7)과 같은 불균등화 반응이 부식반응의 속도결정단계에 영향을 미치기 때문일 것이다.

산화피막이 형성되는 반응구조는 주로 점 결함모형(Point Defect Model, PDM)과, 고전기장모형(High Field Model, HFM)으로 설명하고 있다.<sup>13</sup> 이 두 모형 모두 대수함수의 성장 속도 식(logarithmic growth rate equation,  $I = A \exp(-nt)$ ,  $\log I = \text{const.} - n \log t$ )을 토대로 하는 모형이며, 반응(4)나 반응(9)처럼 안정한 산화피막이 생성되는 경우 logI/dlogt는 -1인 것으로 알려져 있다.<sup>13-16</sup> 그러나 반응(1)+(2)나 반응(8)과 같이 침전이 형성되는 경우 logI/dlogt는 -1.3 보다 작은 값을 보인다는 보고도 있다.<sup>16</sup> Fig. 2에서 부동화 영역(passive region)인 -0.9 V의 경우에, 0.1초 미만의 짧은 시간에 dlogI/dlogt -0.3, 0.1초 이후에는 dlogI/dlogt -1.0 이었다. 이는 반응(7)에 의한 부식에 이어 반응(9)에 의한 산화피막이 생성되기 때문에 나타나는 현상일 것이다.

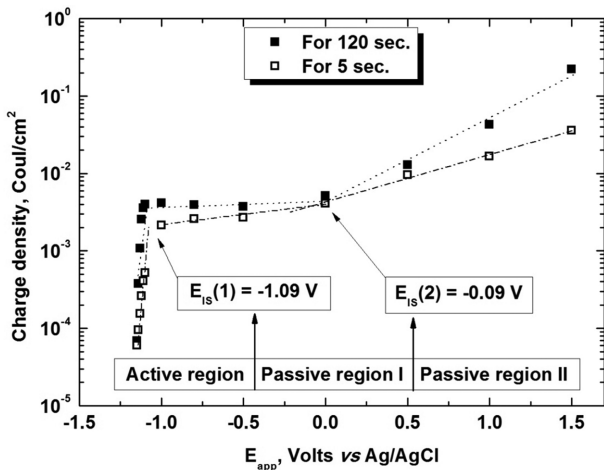


Fig. 3. Total charge density obtained by potentiostatic electrolysis during 5 and 120 sec. in borate buffer solution (pH=8.95).

부식전위 -1.147 V 보다 양의 전극전위에서 5 초 또는 120초 동안 흐른 전류를 적분하여 구한 전기량을 Fig. 3에 나타내었다. Fig 3에서 보는 바와 같이 기울기(dlogQ/dlogE<sub>app</sub>)가 바뀌는 전위는 E<sub>IS</sub>(1) = -1.09 V와 E<sub>IS</sub>(2) = -0.09 V이다. E<sub>IS</sub>(1)은 Fig. 1의 E<sub>p</sub>와 거의 일치하므로, E<sub>IS</sub>(1)보다 음의 전위를 부식 활성영역(active region), 양의 전위를 부동화 영역(passive region)으로 분류할 수 있다. 그러나 부동화 영역에서 E<sub>IS</sub>(2)의 전후로 5초, 및 120초의 경우 모두 기울기가 바뀌었다. 따라서 E<sub>IS</sub>(1) = -1.09 V와 E<sub>IS</sub>(2) = -0.09 V을 기준으로 Fig. 3과 같이 세 영역으로 분류하여, 각 영역에서 선형 적합(linear fitting)에 의해 구한 dlogQ/dlogE를 Table 1에 요약하였다. 세 영역의 기울기가 분명하게 다른 것으로 보아 약 -0.09 V의 전(부동화 영역 I)과 후(부동화 영역 II)에서 일어나는 반응구조가 다를 것으로 보인다. 세 영역의 대표적인 대 시간 전류 측정(CA), 즉 120 초 동안 측정된 logI-logt 곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 -1.13 V와 -0.5 V의 경우 각각 부식과 산화피막을 형성하는 전형적인 logI-logt 곡선과 유사하였다. 그러나 +0.5 V의 경우, 0.3초 이하의 짧은 시간 동안 0에 접근하는 기울기를 보였으나 0.3초 이후에 -1.2→-1→-1.7로 감소한 다음에 20초 이후에는 전류의 진동(current oscillation)이 관찰되었다. 기울기의 변화는 다른 연구자가 Al의 경우에 보고한 현상과 유사하며,<sup>15</sup> 이는 반응구조에서 반응(6)과 (7), (6)과 (8), 그리고 (6)과 (9)가 서로 시

Table 1. The slope (dlogQ/dlogE) of Fig. 3

Time [sec]	Slope, Act. R. [C/(cm <sup>2</sup> V)]	Slope, Pas. R.I. [C/(cm <sup>2</sup> V)]	Slope, Pas. R.II. [C/(cm <sup>2</sup> V)]
5	24	0.27	0.61
120	35	0.08	1.08

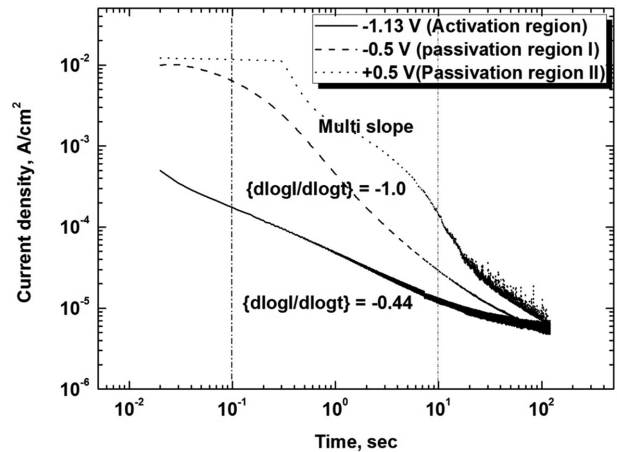


Fig. 4. The anodic current densities for 120 sec. when the potential jumps from -1.3 V to some anodic potential.

간차이로 병행하여 일어나기 때문으로 보인다. 0.0 V 이상(부동화 영역 II)에서 전기분해 시킬 때 기체가 발생하는 것이 육안으로 관찰되었다. 따라서 부동화 영역 II에서는 반응(10)과 같은 기체가 발생하는 새로운 반응이 일어나므로 전류의 진동이 관찰되었을 것이다.

각 전위에서 120초 동안 전극반응 후에 측정되는 전극의 축전용량으로부터 산화 피막의 두께, L(L=εε<sub>0</sub>/C)을 Fig. 5에서 구하였다. L=εε<sub>0</sub>/C에서 ε<sub>0</sub>는 진공 유전율(vacuum permittivity, 8.85×10<sup>-14</sup> Fcm<sup>-1</sup>)이며, ε은 부동화 막의 유전상수(dielectric constant)로 문헌에 보고된 ZnO막의 유전상수 8.59를 사용하였다.<sup>17</sup> Fig. 3에서 부동화 영역-II (E<sub>app</sub>>-0.09 V)의 전위에 대한 전기량의 증가가 부동화 영역-I (E<sub>app</sub><-0.09 V)의 경우보다 큰 것은 서로 다른 전극반응이 일어남을 의미한다. 그러나 Fig. 5에서 전위의 증가에 따른 산화 피막의 두께가 증가하는 비율(dL/dE)은 부동화 영역 -I과 -II에서 동일 하였다. 그러므로 두 부동화 영역에서 동일한 속도로 산화 피막(ZnO)이 생성되는 반응이 일어

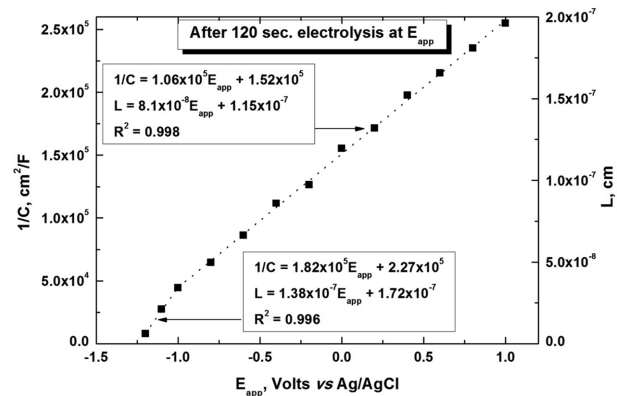
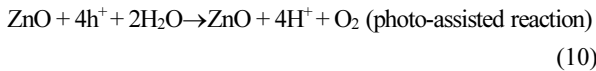


Fig. 5. 1/C and thickness of the oxide-film (L=εε<sub>0</sub>/C) against the applied potential after 120 sec. electrolysis at each potential.

나나, 부동화 영역-II에서는 산화피막(ZnO)이 생성되는 반응뿐만 아니라 산화피막의 생성과 관계없는 또 다른 반응이 일어나는 것으로 보인다. ZnO는 반도체 성질을 갖는 물질로 알려져 있으며 n-type 반도체의 경우 원자가 띠(valence band)에 있는 구멍(hole ( $h^+$ ))이 물 분자를 산화시킬 수 있을 것이다.<sup>18</sup> 따라서 0.0 V 이상의 전극 전위에서 반응(10)과 같이 산소가 발생하는 반응이 일어난다면, 본 연구에서 관찰된 바와 같이 피막 두께의 성장 속도는 같지만(Fig. 5) 전하밀도는 증가하며(Fig. 3) 기체의 발생으로 전류진동이 나타날 것이다.



### Mott-Schottky 분석(단일 주파수)

일반적으로 반도체와 전해질 용액 사이의 축전용량은 금속과 반도체 사이의 Schottky 접합(junction)과 유사하게 n-형, 및 p-형 반도체에 대하여 (11)식, (12)식과 같은 Mott-schottky 방정식이 적용된다.<sup>19-24</sup> 금속의 부동화로 인한 산화피막이 반도체 성질을 나타낼 경우에 측정되는 총 축전용량( $C_T$ )은 산화피막과 전해질의 경계면에 생기는 공간전하(space charge) 결핍 층(depletion layer)의 축전용량( $C_{sc}$ )과 Helmholtz 층의 축전용량( $C_H$ )이 직렬로 연결되었으므로  $(1/C_T) = (1/C_H) + (1/C_{sc})$ 이다. Helmholtz 이중층의 축전용량( $C_H$ )는  $E_{ocp}$ (무 전류 전위)에서 나타나는 전극전위의 변화에 무관한 성질이며 산화피막의 공간전하에 의한 축전용량( $C_{sc}$ )은 인가한 전위에 의존하므로  $(C_T^{-2}) \sim (C_{sc}^{-2})$ 으로 간주하여 Mott-Schottky식을 적용할 수 있다.<sup>22-25</sup>

$$C_{sc}^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0qN_D)\{E_{app} - E_{fb} - kT/q\} \text{ (for n-type semiconductor)} \quad (11)$$

$$C_{sc}^{-2} = -(2/\epsilon\epsilon_0qN_A)\{E_{app} - E_{fb} - kT/q\} \text{ (for p-type semiconductor)} \quad (12)$$

여기서  $N_D$ (donor, 주개),  $N_A$ (acceptor, 받개)는 전하 운반체의 농도,  $\epsilon$ 은 부동화 막의 유전상수(dielectric constant),  $\epsilon_0$ 는 진공 유전율(vacuum permittivity,  $8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ ),  $q$ 는 운반체의 전하(전자의 경우  $1.602 \times 10^{-19} \text{ coul.}$ ),  $k$ 는 Boltzmann 상수( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/deg.}$ ),  $T$ 는 절대온도,  $E_{fb}$ 는 평할전위(flatband potential)이다. 따라서 (11)나 (12)식에서 기울기로부터  $N_D$ ,  $N_A$ 를 구하고,  $(C_{sc}^{-2})=0$ 일 때의 전극전위로부터  $E_{fb}$ 를 구할 수 있다.

부동화 영역 안에서 서로 다른 전극전위(-0.5, -0.2, 0.0 V)를 120초 동안 걸어 주어 생성한 산화피막에 대한 Mott-Schottky 도식(plots)은 Fig. 6처럼 거의 동일하게 나타났다. 이 때 인가한 교류전원의 근 평균 진폭(rms)은 10

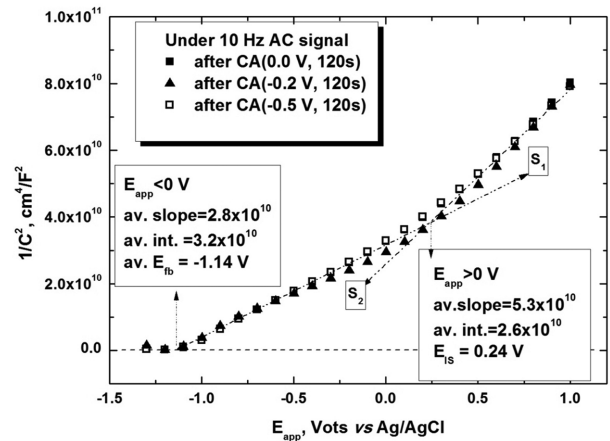


Fig. 6. Mott-Schottky plots of the passive film formed under different potential ( $f=10 \text{ Hz}$ ).

mV이며 주파수는 10 Hz이었다. Fig. 6에서 기울기가 양의 값이므로 (11)식에 따라 산화피막이 n-형 반도체이며, -0.5~0.0 V 사이에서 생성된 산화피막의 전하운반체의 농도,  $N_D$ 는 거의 같다고 할 수 있을 뿐만 아니라, 생성된 부동화 막의 조성은 동일하다고 할 수 있을 것이다. 그러나 두 기울기의 직선이 교차하는 전위( $E_{IS}$ )가 0.24 V인 것으로 보아 0.24 V 전과 후에 생성된 산화피막의 화학적 조성이 다르거나 혹은 조성은 같지만 밀도가 다른 상(phase)일 수 있을 것이다. 최근에 다른 금속(Al,<sup>13</sup> 탄소강,<sup>26</sup> W,<sup>27</sup> Fe-Cr 합금,<sup>28</sup> Ti<sup>29</sup>)에 대한 유사한 연구결과가 보고되었다.  $E_{IS}$  보다 낮은 전위 영역의 기울기를  $S_1$ , 높은 영역의 기울기를  $S_2$  라 하면:

$$S_1 = \{2/\epsilon\epsilon_0q(N_{D1} + N_{D2})\}, \text{ for } E < E_{IS} \quad (13)$$

$$S_2 = \{2/\epsilon\epsilon_0qN_{D1}\}, \text{ for } E > E_{IS} \quad (14)$$

Fig. 6에 있는 데이터( $S_1$ ,  $S_2$ )와 문헌에 보고된 ZnO막의 유전상수 8.59로부터 (13)식과 (14)식을 이용하여 계산하면,<sup>17</sup> n-ZnO 반도체의 주개인 산소 빈자리(oxygen vacancy,  $V_O$ )의 밀도(density)  $N_{D1}$ 은  $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{D2}$ 는  $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이는 다른 연구자들이 보고한 값에서 크게 벗어나지 않는다.<sup>30,31</sup>

앞에서 언급한 바와 같이 반응(8)에 의해  $\text{Zn(OH)}_2$ 가 먼저 생성되고 이어서 반응(9)에 의해 ZnO가 형성되며 전기장의 도움이 반응(9)를 촉진한다면,  $E < E_{IS}$ 인 경우 부동화 막이  $\text{Zn(OH)}_2$ 와 ZnO로 구성되었고  $E > E_{IS}$ 인 경우 ZnO로 구성되었을 것이다. 따라서  $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 은 ZnO,  $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 은  $\text{Zn(OH)}_2$  기질(matrix)의 주개 밀도일 것이다. N-type ZnO의 경우에 생성과정에 따라 donor의 활성화 에너지가 낮은(약 0.075 eV) 경우(얕은 주개(shallow donor))와 높은(약 1.1 eV) 경우(깊은 주개(deep donor))가 있으며,<sup>32-34</sup> ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> 계면에서도 나타나는 현상이란 보고도 있다.<sup>34</sup>

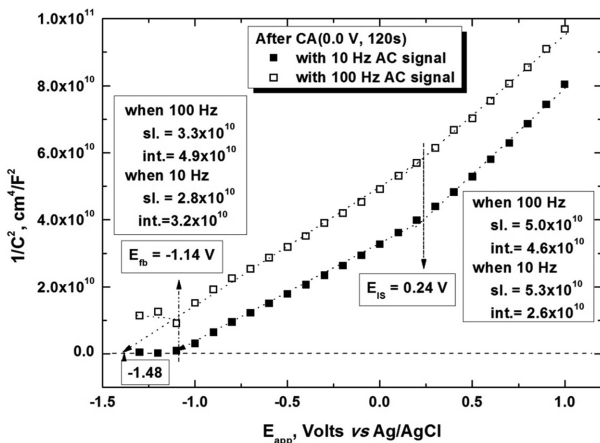


Fig. 7. Mott-Schottky plots at difference frequencies of the passive film formed by the constant potential (0.0 V) electrolysis during 120 sec.

사용한 교류성분의 주파수가 다른 경우(100 Hz와 10 Hz)를 Fig. 7에서 비교하였다. 두 경우에 기울기는 유사하고  $E_{is}$ 는 같지만, 일반적인 정의에 의한( $C^2=0$  일 때)  $E_b$ 가 10 Hz일 경우에 -1.14 V, 100 Hz일 경우에 -1.48 V로 일치하지 않는다. 그러나 두 직선의 기울기가 거의 0으로 바뀌는 지점으로부터 구한  $E_b$ 는 모두 -1.14 V로 일치하였다. 스테인레스강<sup>35</sup>과  $\text{Al}^{13,36}$ 의 산화 피막의 경우에 이와 비슷한 현상이 보고된 바 있다.

단일 주파수 임피던스 측정(single frequency impedance measurement)에서  $C_{SC}$ 의 측정은 임피던스의 허수부분(imaginary part,  $Z_{imag}$ )을 이용하여  $C_{SC} = -1/[2\pi fZ_{imag}(f)]$ 식으로부터 계산한다. 이 때 주로 사용하는 주파수는 1 kHz, 100 Hz, 10 Hz 이다.<sup>20-26</sup> 그러나  $Z_{imag}$ 는 주파수의 함수 [ $Z_{imag}(f)$ ]이므로 ( $C_{SC}$ )<sup>2</sup>도 주파수의 영향을 받아 (Fig. 8 참고) Mott-Schottky 식을 적용하는데 문제가 발생할 수 있

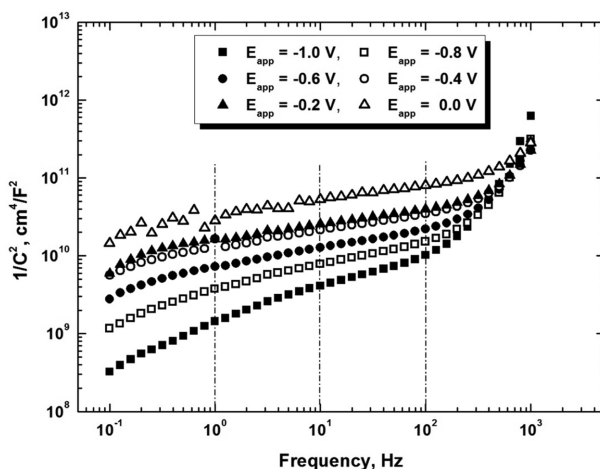


Fig. 8. Plots of  $1/C^2$  against frequency at various potential.

다. 특히 반도체의 중요한 물리 화학적 특성인  $E_b$ 의 산출에서 큰 문제점이 발생할 수 있다.<sup>20</sup> Si의 경우에 이와 같은 문제 때문에 다중 주파수 임피던스 측정(multi-frequency impedance measurement)을 이용하여 측정한 결과가 더 높은 신뢰도를 보여준다는 연구 결과도 보고된 바 있다.<sup>37,38</sup> 따라서 본 연구에서는 단일 주파수 기법과 다중 주파수 기법을 비교하였다.

전기화학 임피던스 측정(다중 주파수) Electrochemical impedance measurements (multi frequency)

Fig. 1의 Pd 곡선을 기준으로 -1.3 V에서 1.0 V 사이의 일정한 전극전위를 120초 동안 걸어준 후에 다중 주파수 기법(10 mV의 AC 성분을 1 kHz에서 0.1 Hz까지 인가)으로 측정한 대표적인 Nyquist 도시(plot)를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9의 Nyquist 도시는 찌그러진 반원(depressed semicircle) 모양을 보이고 있으므로 축전용량(capacitance, C)을 순수한 축전용량보다는 CPE(constant phase element)로 대치한 CPE 모형의 등가회로(equivalent circuit)를 가정하여 Gamry사의 Echem Analyst software로 축전용량을 계산하였다. Mott-Schottky 식 (11)에 적용하기 위하여, 걸어준 전극전위에 대한  $C^{-2}$ 을 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 기울기  $[d(C^{-2})/dE_{app}]$ 는 낮은 전위에서  $1.6 \times 10^{10} (\text{S}_1)$ , 높은 전위에서  $4.4 \times 10^{10} (\text{S}_2)$ 이었으며, 두 직선이  $E_{is} = -0.1 \text{ V}$ 에서 교차하고 있다. 모두 양의 기울기 인 것으로 보아 Zn의 산화 막은 n-type 반도체의 전기적 성질을 띠고 있으며, Fig. 6에서와 같이 (13)식과 (14)식을 이용하면,  $N_{D1}$ 은  $3.7 \times 10^{20}$ ,  $N_{D2}$ 는  $6.5 \times 10^{20}$ 이다. 두 기울기가 교차하는 전위( $E_{is}$ )를 전 후하여 동일한 매질에 두 종류의 주개가 혼입(doping)된 상태일 수도 있지만 화학적 조성이 다른 두 종류의 산화 막이 형성되었을 수도 있을 것이다. 10 Hz, 100 Hz, 및 다중 주파수 방법으로

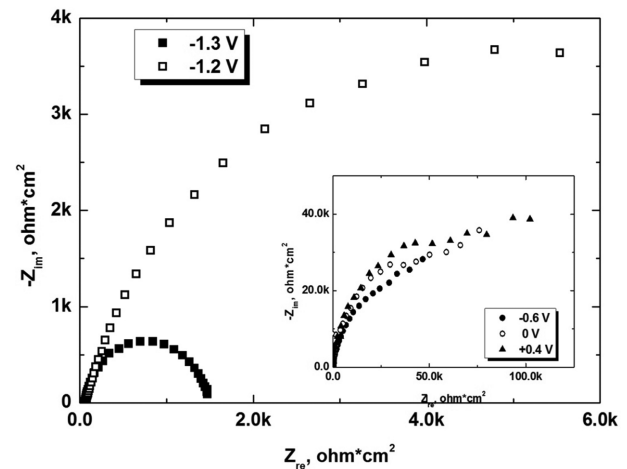
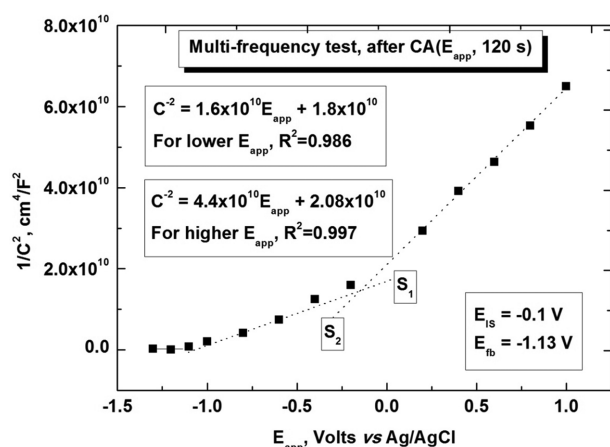


Fig. 9. Typical Nyquist plots of Zn electrode under various potential.



**Fig. 10.** Mott-Schottky plot of the passive film by multi-frequency measurements.

**Table 2.** The comparative table of the physic-chemical properties against the measuring methods

Property, [unit]	10 Hz(SFM)	100Hz(SFM)	MFM
S <sub>1</sub> , [cm <sup>4</sup> F <sup>-2</sup> V <sup>-1</sup> ]	2.8×10 <sup>10</sup>	3.3×10 <sup>10</sup>	1.6×10 <sup>10</sup>
S <sub>2</sub> , [cm <sup>4</sup> F <sup>-2</sup> V <sup>-1</sup> ]	5.3×10 <sup>10</sup>	5.0×10 <sup>10</sup>	4.4×10 <sup>10</sup>
N <sub>D1</sub> , [cm <sup>-3</sup> ]	3.1×10 <sup>20</sup>	3.3×10 <sup>20</sup>	4.4×10 <sup>20</sup>
N <sub>D2</sub> , [cm <sup>-3</sup> ]	2.8×10 <sup>20</sup>	1.7×10 <sup>20</sup>	6.5×10 <sup>20</sup>
E <sub>is</sub> , [Volt]	0.24	0.24	-0.10
E <sub>fb</sub> , [Volt]	-1.14	-1.48	-1.13

측정한 ZnO의 전기화학적 인자들을 Table 2에 요약 비교하였다.

## 결론

약한 염기성 borate 완충용액에서 Zn의 부동화 피막은 주로 ZnO로 구성되어 있으며, ZnO 피막은 대수함수 속도 법칙에 따라 성장하였다. Zn 전극과 용액의 경계면은 Zn/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>로 구성되어 있으며 n-형 반도체의 전기적 특성을 보였다. 전극전위가 0.0 V 이상일 때, Zn/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> 표면에서 물이 광분해 하는 것이 관측되었으며, Mott-Schottky식을 적용하여 Zn/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>/electrolyte의 경계면에 따라 두 종류의 --주개 깊은 주개와 얇은 주개--가 존재하는 현상을 발견하였다.

**Acknowledgments.** 본 연구는 2011년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

## REFERENCES

1. Brodd, B. J.; Leger, V. E. Zinc. In *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1976; p 35.
2. Fontana, M. G. *Corrosion engineering*; McGraw-Hill Book Co.: New York, 1986; p 244.
3. Leygraf, C. Atmospheric corrosion. In *Corrosion mechanism and theory and practice*, Chapter 12; Marcus, P., Oudar, J., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1995.
4. Yang, H.; Cao, Y.; Ai, X.; Xiao, L. *J. Power Source* **2004**, *128*, 97.
5. Tadav, A. P.; Nishikata, A.; Tsuru, T. *J Electroanal. Chem.* **2005**, *585*, 142.
6. Amin, M. A. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1265.
7. Abd El Aal *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 41.
8. Amin, M. A.; Hassan, H. H.; Abd El Rehim, S. S. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2600.
9. Gimenez-Romero, D.; Garcia-Jareno, J. J.; Vicente, F. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 903.
10. Swiatowska-Mrowiecka, J.; Banas, J. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1829.
11. Chung, S.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55(4)* in press.
12. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods, fundamental and applications*, Chapter 5; John Wiley and Son: New York, 2001.
13. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2010**, *54(4)*, 380.
14. Chon, J.-K.; Paik, W. *J. Kor. Chem. Soc.* **1974**, *18*, 392.
15. Kim, J.; Pyun, S. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1863.
16. Flis, J.; Flis-Kabulska, I.; Zkroczymski, T. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1810.
17. Ashkenov, N.; Mbenkum, B.N.; Bundesmann, C.; Riede, V.; Lorentz, M.; Spemann, D.; Kaidashev, E. M.; Kasic, A.; Grundmann, M. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 126.
18. Hsu, Y.; Lin, Y.; Chen, Y. *Electrochem. Commun.* **2011**, in press.
19. Peskov, Y. V. Electric double layer on semiconductor electrode. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol.1, Chapter 6; Bockris, J.O'M.; Conway, B.E.; Yeager, E., Eds.; Plenum Press: New York, 1980.
20. Bott, A. W. *Current Separations* **1998**, *17*, 87.
21. Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 69.
22. Boinet, M.; Maximovitch, S.; Dalard, F.; Bouvier, O. *J. Mat. Sci.* **2003**, *38*, 4041.
23. Fenandes, J. C. S.; Picciochi, R.; Cunha Belo, M.; Silva, T.; Ferreira, M. G. S.; Fonseca, I. T. E. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4701.
24. Bondarenko, A. S.; Ragoisha, G. A. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 845.
25. Wielant, J.; Goossens, V.; Hausbrand, R.; Terryn, H. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7617.
26. Li, D. G.; Feng, Y. R.; Bai, Z. Q.; Zheng, M. S. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7877.
27. Vazquez, G.; Gonzalez, I. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6771.
28. Lee, J.-B.; Kim, S.-W. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 98.
29. Munoz, A. G. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4167.

30. Pilbath, Z.; Sziraki, L. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3218.
31. Macdonald, D. D.; Ismail, K. M.; Sikora, E. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3141.
32. Look, D. C.; Farlow, G. C.; Reunchan, P.; Limpijumnong, S.; Zhang, S. B.; Nordlund, K. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 225502.
33. Mora-Sero, I.; Fabregat-Santiago, F.; Denier, B.; Bisquert, J.; Tena-Zaera, R.; Elias, J.; Levy-Clement, C. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 203117.
34. Orlinskii, S. B.; Blok, H.; Schmidt, J. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045204.
35. Amri, J.; Souier, T.; Malki, B.; Baroux, B. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 431.
36. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(4), 466.
37. Chemla, M.; Bertagna, V.; Erre, R.; Rouelle, F.; Petitdidier, S.; Levy, D. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *227*, 193.
38. Chemla, M.; Dufreche, J. F.; Darolles, I.; Rouelle, F.; Devillier, D.; Petitdidier, S.; Levy, D. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 665.
-