

Borate 완충용액에서 철의 산화 반응구조와 산화피막의 전기적 특성

김현철 · 김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2012. 5. 8; 게재확정 2012. 8. 7)

Electronic Properties of the Oxide Film and Anodic Oxidation Mechanism of Iron in Borate Buffer Solution

Hyun-chul Kim 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 May 8, 2012; Accepted August 8, 2012)

요 약. Borate 완충용액에서 Fe의 산화 반응 경로와 생성된 산화피막의 전기적 특성을 조사하였다. Fe는 pH에 의존하는 두 가지의 반응 경로에 의하여 산화되었으며 산화된 피막은 Mott-Schottky 식이 적용되는 n-형 반도체 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다.

주제어: 철, 산화피막, 반도체, Mott-Schottky

ABSTRACT. We have investigated the electronic properties of the oxide film and anodic oxidation mechanism. Iron was oxidized by two reaction pathways depending on pH. The oxide film has showed the electronic properties of n-type semiconductor based on the Mott-Schottky equation.

Key words: Iron, Oxide film, Semiconductor, Mott-Schottky

서 론

철(Fe)과 철의 합금은 자동차, 선박·기계, 건설자재 등에 많이 사용되기 때문에, 철에 관한 부식과 부동화 연구는 단행본으로 출간될 정도로 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁴ 이러한 연구들은 주로 산성 수용액과 염기성 수용액에서 수행되었으며, 철의 산화반응으로 1-전자전이의 가역반응에 이어서 1-전자전이의 속도결정 단계가 따르는 반응구조가 제안되었다. 그러나 중성 부근의 용액에서 일어나는 반응구조에 관한 연구는 충분하지 않다. 근래에는 철의 부동화 막의 조성과 구조에 관한 연구⁵⁻¹¹와 부동화 피막의 전기적 성질을 규명하는 연구가 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁶

본 연구에서는 중성 및 약한 염기성의 붕산 염 완충용액에서 철의 산화반응 메커니즘과 산화 피막의 전기적 특성을 조사하였다.

실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat를

이용하였으며, 이 때 사용한 전해 용기(cell)는 기준전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하였다. 측정된 데이터는 동일 사에서 제공한 DC105(Corrosion Techniques)와 Gamry Echem Analyst software를 사용하여 분석하는 것을 원칙으로 하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.98%, 직경 6.3 mm인 철 막대를 구입하여 절연성 epoxy 수지로 원판 형 철(Fe-DISK)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 실험에 사용한 용액은 0.5 M 붕산(H₃BO₃) 수용액에 0.5 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 조절하였다. 음이온의 영향을 단순화 하기 위하여 borate 완충용액을 전해질로 사용하였으며 pH의 영향을 조사하는 경우 외에는 주로 pH 8.80인 완충용액에서 수행하였다. 모든 측정은 아르곤(Ar)을 15분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 하였다. 철(Fe) 전극의 표면은 매 번 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)로 연마한 후 증류수로 씻었으며, 전극을 -1.0 V에서 120초 동안 사전 환원(pre-reduction)을 시킨 후 60초

동안 평형 시간을 둔 다음에 측정하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (Pd)

pH 8.80인 borate 완충용액에서 측정한 대표적인 Pd곡선과 이 곡선에서 구한 전기화학적 인자들은 Fig. 1에 나타내었다. 환원반응의 Tafel 선과 부식전위($E_{corr}=-0.757$ V)로부터 부식전류($I_{corr}=11.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 산출하였다. Fig. 1에서 첫 번째 산화반응(anodic peak-1 부근)은 Fe가 Fe(II) 화합물로(Fe^{2+} 이온, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 또는 FeO), 두 번째 산화반응(anodic peak-2 부근)은 Fe(II)에서 Fe(III) 화합물로($\text{FeO}(\text{OH})$ 또는 Fe_2O_3) 변화하는 반응일 것이다.^{10,11} $\text{FeFe}(\text{OH})_2$ 와 FeFe_3O_4 의 평형전위가 인접하여¹⁰ 첫 번째 산화피크 부근에서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와 Fe_3O_4 가 생성된다는 보고도 있으나,¹⁰ SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)를 이용한 연구에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와 FeO 가 생성된다고 보고하고 있다.¹¹

Fig. 1(inset) 에서 첫 번째 산화반응($\text{Fe}(0)\rightarrow\text{Fe}(\text{II})$)은 두 종류의 반응이 서로 경쟁하고 있는 것으로 보인다. pH가 증가하면 약 -0.5 V 부근의 산화피크가 감소하여 pH 10.0 부근에서 소멸하는 것으로 보아(Fig. 3 참조), Fig. 1(inset)의 반응경로-1은 pH가 증가할수록 유리하며 반응경로-2는 pH가 감소할수록 유리함을 알 수 있다. Fig. 1(inset)에서 반응경로-1과 -2는 모두 물질이동 속도(mass transfer rate)의 영향을 크게 받고 있으므로, 각 전위에서 측정된 전류밀도(I)는 한계전류밀도(I_L)를 이용하여 보정전류밀도($I_c=(I_L \times I)/(I_L - I)$)로 환산하여¹⁷ Tafel-plot을 나타내면 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응경로-1과 -2의 보정전류밀도에 의한 Tafel 기울기는 각각 33, 40 mV 이었다. 따라서 반응경로-1은 1-전자전이의 가역반응에 이

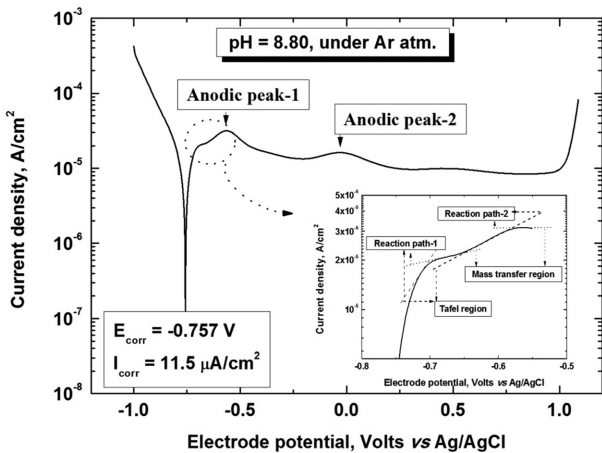


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curve of iron electrode in deaerated borate buffer (pH=8.80).

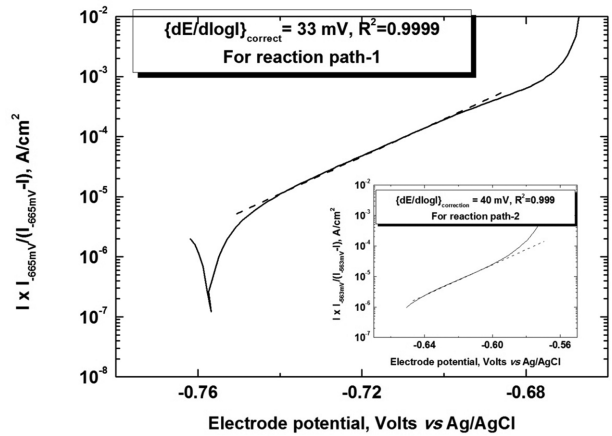


Fig. 2. Corrected Pd curves of mass transfer effect for the reaction pathway-1 and reaction pathway-2(inset).

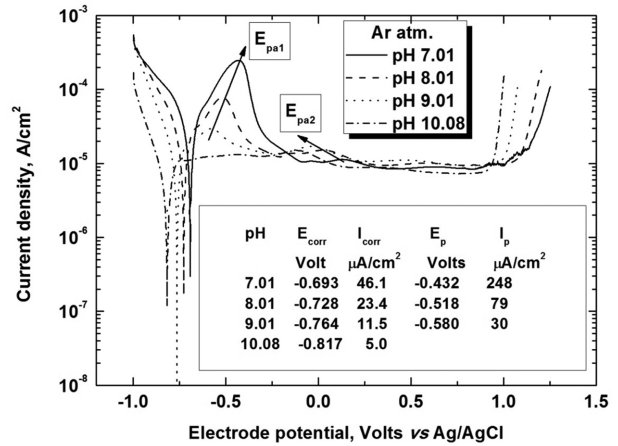


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of iron electrode for various pHs in borate buffer.

어 전자가 관여하지 않는 화학적 변화가 속도결정단계인 반면에 반응경로-2는 1-전자전이의 가역반응에 이어서 1-전자전이의 전기화학적 반응이 속도결정단계일 것으로 추정된다(Reaction mechanism 참조).

pH의 변화에 따른 Pd곡선과 전기화학적 인자들은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 pH가 증가함에 따라 환원반응 속도가 감소하여 부식전위는 음의 방향으로 이동하였으며, 부식전류도 아울러 감소하였다. 또한 약 -0.5 V 부근과 0 V 부근에서 나타나는 산화피크 전위(E_{pa1} , E_{pa2})와 부동화 막이 깨지는 전위(E_b)도 음의 방향으로 이동하면서 첫 번째 산화피크 전류(I_{pa1})는 크게 감소하였으나, 두 번째 피크 전류(I_{pa2})는 10% 오차 범위 안에서 불규칙하게 측정되었다. 이는 첫 번째 산화피크는 부식(Fe^{2+} 이온의 생성)과 부동화($\text{Fe}(\text{OH})_2$ 또는 FeO 의 생성)반응 중에서 주로 부식반응에 의존하여 Fe^{2+} 이온이 용액으로 확산되어 나오므로

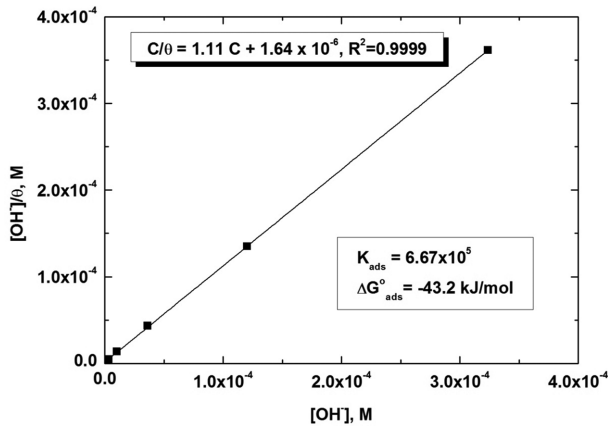


Fig. 4. Curve fitting for the adsorption of OH⁻ ion on iron by Langmuir isotherm in deaerated buffer.

pH의 영향을 크게 받지만, 두 번째 산화반응은 첫 번째 산화반응에서 생성된 산화피막이 Fe(III) 화합물의 피막으로 산화되는 고체상태의 반응이므로 반응속도가 느려 pH의 영향이 작게 나타난 것으로 보인다.

Adsorption of OH⁻ on Fe

pH의 증가에 따라 부식전류 감소를 보이는 Fig. 3으로부터, Fe 표면에 OH⁻ 이온이 흡착하는 등온식(isotherm)을 조사하였다. pH 7.0 일 때의 부식전류에 비하여 pH가 증가하면 OH⁻ 이온의 농도가 증가하고 아울러서 OH⁻ 이온의 흡착이 증가하여 부식전류가 낮아진다고 가정하면 덮임률(θ)는 $\{(I_{pH=7.0} - I_{pH})/I_{pH=7.0}\}$ 로 나타낼 수 있다. 덮임률로부터 Langmuir isotherm의 수정식 $([OH^-]/\theta = n/K_{ads} + n[OH^-])$ 이 잘 적용되는 Fig. 4를 얻었으며, Fig. 4에서 얻은 흡착 자유에너지 변화 ΔG_{ads}° 는 -43.2 kJ/mole로 화학흡착이 잘 일어나는 것으로 보인다. 따라서 pH 7.0 이상에서는 Fe 전극 표면에 H₂O 보다 OH⁻가 잘 흡착되는 것으로 보인다 (Reaction mechanism 참조).

pH-dependence of Electrochemical Parameters

Fig. 3에서 얻은 pH 변화에 따른 부식전위(E_{corr}), 봉우리 전위(E_p), 부동화 막이 깨지는 전위(breaking potential, E_b)의 변화를 Fig. 5에, 그리고 부식전류와 산화피크 전류의 변화를 Fig. 6에 전기화학적 인자들과 함께 나타내었다.

Fig. 5에서 dE_b/dpH , dE_{p1}/dpH , dE_{p2}/dpH 의 값은 각각 -76 mV, -65 mV, -73 mV 이었으며, 일반적으로 n개의 전자와 m개의 H⁺이온이 반응물질에 관여하는 Nernst 식에서 dE/dpH 는 $-(m/n)59.2$ mV이다. $m=n$ 일 경우 예상 측정치(약 -60 mV)에서 조금씩 벗어나는 것은 각각의 산화반응이 고체 매질(solid matrix, 산화 막)에서 물질이동 속도의 영향을 받기 때문일 것이다. pH가 10 이상일 경우, Fig. 3에서 첫

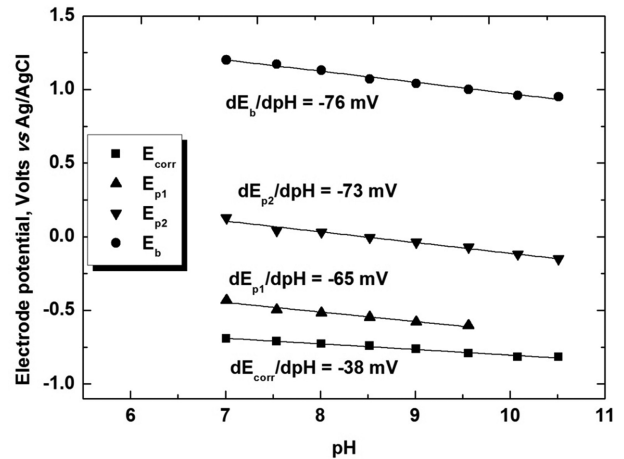


Fig. 5. The pH dependence of corrosion, oxidation peak, and breaking potential. Measured from Fig. 3.

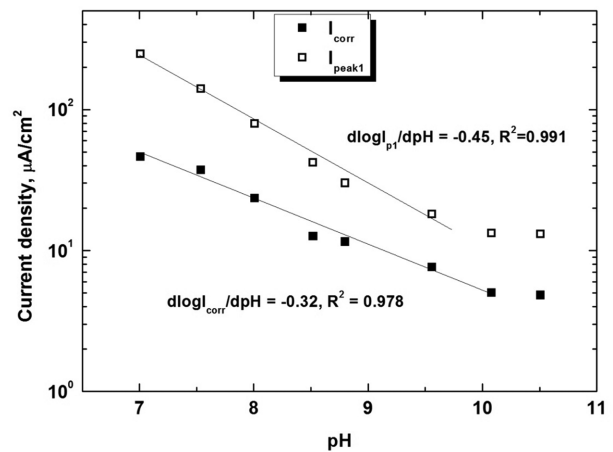


Fig. 6. The pH dependence of corrosion and peak current of iron electrode in deaerated borate buffer.

번째 봉우리는 관찰되지 않았다. 이는 pH가 증가하면 OH⁻의 흡착에 의하여 $Fe(OH)_{ads}$ 의 덮임률(θ)이 증가하여 반응경로-1의 반응속도는 빨라지고 반응경로-2의 반응속도가 느려 0에 접근하기 때문일 것이다. dE_{corr}/dpH 의 값은 -38 mV이며 이는 반응 메커니즘에서 다시 논의될 것이다.

Fig. 6에서 $dlog I_{corr}/dpH$ 와 $dlog I_{p1}/dpH$ 의 값은 각각 -0.32와 -0.45이었으며, I_{p2} 는 여기에 표시하지는 않았지만 pH가 변화하여도 $15 \pm 2 \mu A/cm^2$ 범위 안에서 일정하였다. $dlog I_{corr}/dpH$ 의 값에 대해서는 뒤의 반응 메커니즘에서 다시 논의할 것이다. pH가 10 이상일 때, $dlog I_{corr}/dpH$ 와 $dlog I_{p1}/dpH$ 이 모두 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이는 pH가 증가하면 반응경로-2를 통해 진행되는 부식반응이 거의 일어나지 않아 pH의 영향을 받지 않기 때문일 것이다.

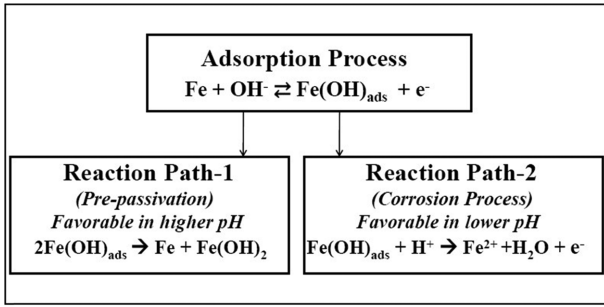
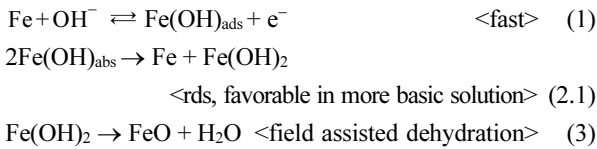


Fig. 7. The assumed reaction scheme of oxidation of iron in borate buffer.

Reaction Mechanism of Passivation and Corrosion

Fig. 4의 흡착 등온식은 Fe-전극 표면에 OH⁻ 이온이 잘 흡착됨을 보여 주고 있으며, Fig. 1의 첫 번째 산화피크의 모양은 철의 산화과정이 속도가 다른 두 가지 경쟁반응으로 이루어졌음을 보여 주고 있다. 전극표면에 흡착된 Fe(OH)_{ads}는 pH와 전극전위에 따라 Fig. 7과 같이 서로 경쟁적으로 일어나는 두 반응경로 중 하나를 따를 것으로 보인다. 즉, pH가 낮아지면 전극전위의 의존도가 큰 반응 경로-2와 같은 전기화학적 변화가 우세하여 부식이 일어나고, pH가 높아지면 부동화 반응이 일어나는 반응 경로-1이 우세할 것이다.

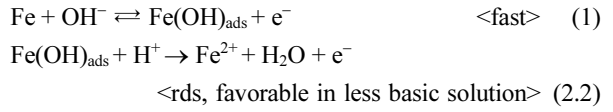
반응경로-1 (Pre-passivation process):



반응(1)에서 용액의 pH가 증가하면 Fe(OH)_{ads}의 덮임률 (θ)이 증가하여 전극전위의 의존도가 낮은 반응(2-1)과 같은 화학적 변화(불균등화, disproportionation)가 일어나므로 부식반응이 일어나기 전에 사전-부동화(pre-passivation) 현상이 일어날 것이다. 반응(1)과 (2.1)에 의한 생성물 Fe(OH)₂는 반응(3)과 같이 전기장의 도움을 받아 탈수반응이 일어나 열역학적으로 더 안정한 FeO로 변화하여 부동화 피막이 될 것이다.

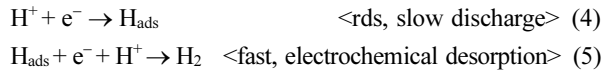
반응 (1)로부터 유도된 $\theta/(1-\theta)=K_1[OH^-]e^{FE/RT}$ 과 반응 (2.1)의 속도식 $I=2Fk_{2,1}\theta^2$ 을 이용하면, $\theta \rightarrow 0$ 일 때 전류밀도 $I_{pass} = 2Fk_{2,1}K_1^2[OH^-]^2e^{2FE/RT}$ 이 된다. 이를 대수함수로 표현하면 $\log I_{pass} = \text{const.} + 2pH + 2E/0.0592$ 이 되어 Tafel 기울기(β_a)는 약 30 mV이므로 이는 Fig. 5의 측정값 33 mV와 오차범위 안에서 일치한다.

반응경로-2 (Corrosion process):



한편 pH가 낮아지고 전극전위가 약 -0.65 V 보다 양의 방향으로 이동하면, 반응(1)에 의한 생성물, Fe(OH)_{ads}는 전극전위의 의존도가 더 큰 반응(2.2)를 수반할 수 있다. 아울러서 반응(2.2)에 의하여 생성된 Fe²⁺는 가수분해 반응 $[Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+]$ 으로 Fe(OH)₂와 같은 침전물이 생성될 수 있다. 반응 (1)로부터 유도된 $\theta/(1-\theta)=K_1 [OH^-]e^{FE/RT}$ 과 반응(2.2)의 속도식, $I=Fk_{2,2}[H^+]\theta e^{\alpha_{2,2}FE/RT}$ 을 이용하면, $\theta \rightarrow 0$ 일 때 전류밀도 $I_{diss}=2Fk_{2,2}[H^+][OH^-]e^{(1+\alpha_{2,2})FE/RT} = 2Fk_{2,2}K_w e^{(1+\alpha_{2,2})FE/RT}$ 이다. 전자 전이계수 α_{2,2}는 대략 0.5 이므로 대수함수로 표현하면 $\log I_{diss} = \text{const.} + 3E/(2 \times 0.0592)$ 이 되어 Tafel-기울기(β_a)는 약 40 mV가 되어 Fig. 5(inset)의 40 mV와 잘 일치한다.

환원반응:



본 연구는 용액에 녹아 있는 산소를 제거하고 Ar 분위기에서 수행하였으므로 환원반응은 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$, 또는 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ 와 같을 것이다. Fig. 1과 Fig. 2에서 환원반응의 Tafel 기울기(β_c)는 pH에 따라 -138~-164 mV이었으며, 환원반응은 속도 결정단계인 반응(4)에 이어 빠른 반응(5)가 일어나는 것으로 보인다.^{18,19} 이 때 측정되는 전류밀도는 $I_{cath} = 2Fk_4[H^+]e^{(-\alpha_4)FE/RT}$ 와 같이 주어지므로 β_c의 계산치는 -118 mV 이나 용액에 따라 -120 mV 보다 절대값이 더 큰 경우도 보고되어있다.¹⁸

부식전류의 정의에 따라 부식전위에서 $I_{corr} = I_{diss} = I_{cath}$ 이 성립하여야 한다. 따라서 부식반응이 일어나는 산화반응 경로-2와 환원반응 사이에 $2Fk_{2,2}K_w e^{(1+\alpha_{2,2})FE_{corr}/RT} = 2Fk_4[H^+]e^{(-\alpha_4)FE_{corr}/RT}$ 이 성립하여, $[H^+] = (\text{const.})e^{(1+\alpha_{2,2}+\alpha_4)FE_{corr}/RT}$ 이 된다. 부식전위의 pH 의존도는 $dE_{corr}/dpH = -\{59.2/(1+\alpha_{2,2}+\alpha_4)\}$ mV이며, 반응 (2.2)와 반응(4)의 전자전이 계수(transfer coefficient)를 각각 0.5로 가정하면 계산값은 -29.6 mV 이다. 그러나 산화전류에 반응경로-1도 기여할 수 있다. 사전 부동화에 의한 반응경로-1과 환원반응 사이의 평형전위에서는 $2Fk_{2,1}K^2[OH^-]^2e^{2FE/RT} = 2Fk_4[H^+]e^{(-\alpha_4)FE_{corr}/RT}$ 이 성립하기 때문에 $[H^+]^3 = (\text{const.})e^{(2+\alpha_4)FE_{corr}/RT}$ 가 된다. 부식전위의 pH 의존도는 $dE_{corr}/dpH = -\{3 \times 59.2/(2+\alpha_4)\}$ mV이며, 반응

(4)의 α_4 를 0.5로 가정하면, 계산값은 -71.0 mV 이다. Fig. 5에서 얻은 측정값 -38 mV는 두 경우의 계산값 -29.6 mV와 -71.0 mV의 사이에 있는 것으로 보아 측정된 부식전위는 반응경로-2 뿐만 아니라 사전 부동화 과정인 반응경로-1에도 영향을 받은 것으로 보인다.

또한 부식전류의 pH 의존도는 반응경로-2를 가정할 경우 $(I_{corr})^2 = (I_{diss}) \times (I_{cath}) = (const.) [H^+] e^{(1+\alpha_2-\alpha_4)FE_{corr}/RT}$ 이므로 $2 \log I_{corr} = (const.) - pH + E_{corr}/(59.2 \text{ mV})$ 이고, $dE_{corr}/dpH = -38 \text{ mV}$ 의 측정치를 적용하면, $d \log I_{corr}/dpH = -0.82$ 이다. 그러나 반응경로-1을 가정할 경우 $(I_{corr})^2 = (I_{pass}) \times (I_{cath}) = (const.) [OH^-] e^{(2-\alpha_4)FE_{corr}/RT}$ 이 되어 $2 \log I_{corr} = (const.) + pH + 3E_{corr}/(118 \text{ mV})$ 이므로 dE_{corr}/dpH 의 측정치 -38 mV를 적용하면, $d \log I_{corr}/dpH = +0.02$ 가 된다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 부식전류의 pH 의존도의 측정값은 -0.32이였으므로 부식전류 역시 반응경로-2와 반응경로-1에 동시에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Electronic Properties of Oxide films

Fig. 2에서 보는 바와 같이 -0.74 V 보다 높은 전위에서 산화반응의 Tafel plot을 그릴 수 있다. 따라서 -1.0 V에서 120초 동안 환원시킨 다음에 -0.74 V 이상의 전위로 이동하여 각 전위에서 5초와 120초 동안에 소모된 대 시간 전기량(chronocoulometry, CC)을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 -0.74 V에서 +0.82 V 까지는 5초와 120초의 전기량의 변화(dQ/dE_{app})가 각각 6.8과 15로 일정하였다. 따라서 -0.74~0.82 V 사이에서 일어나는 산화반응은 동일하고 생성물 또한 같을 것으로 기대되며, 5초 때($dQ/dE_{app}=6.8$) 보다 120초 때($dQ/dE_{app}=15$)의 변화율이 더 큰 것은 반응시간이 증가하면 산화피막의 표면적이 증가하기 때문 일 것이다. E_{app} 가 0.82 V 이상일 때 dQ/dE_{app} 가 크게 달라지는 것으로 보아 다른 산화반응이 일어나는

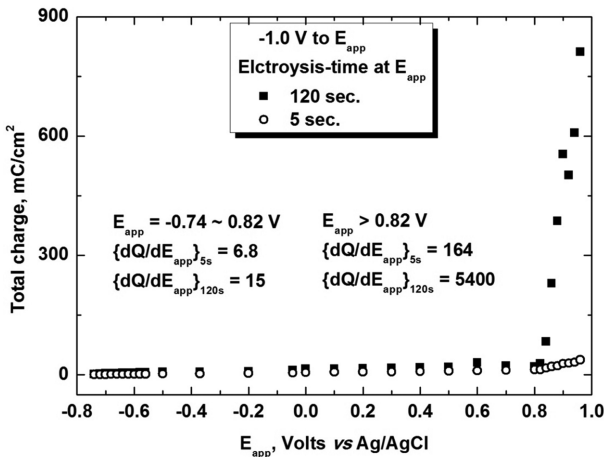


Fig. 8. Consumed charge density during the oxidation of iron against the applied potential.

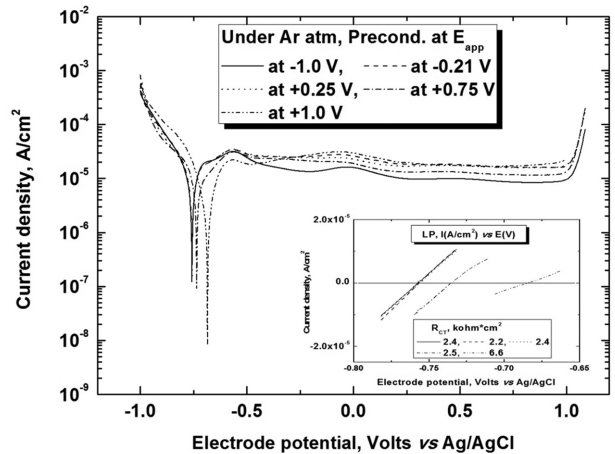


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of the anodized iron electrode.

것으로 보인다.

Fig. 9는 산화피크-1 또는 -2 전위보다 높은 몇 군데 전극전위에서 120초 동안 산화반응을 일으킨 후에 Pd-곡선을 측정하여 순수한 Fe-전극(-1.0 V precondition)의 Pd-곡선과 함께 나타낸 것이다. Fig. 9의 inset은 선형 Pd-곡선과 이로부터 구한 R_{CT} (charge transfer resistance) 이다. R_{CT} 값은 1.0 V에서 120초 동안 사전-산화반응이 일어난 경우의 R_{CT} 값(6.6 kohm cm^2)을 제외하면 -0.21 V, 0.25 V, 0.75 V에서 사전-산화반응을 시킨 후 측정한 R_{CT} 값 들은 모두 $2.4 \pm 0.1 \text{ kohm}cm^2$ 로 오차 범위 안에서 동일한 것으로 보아 이 경우에 생성된 산화피막과 용액 사이의 경계면은 유사할 것으로 보인다. 산화피크-1만 지난 -0.21 V에서 사전-산화반응을 시킨 후 측정된 전극의 표면은 $Fe|FeO|Fe(OH)_2$ 의 조성일 것으로 예상되지만(앞 절 reaction mechanism 참고) 전극전위가 증가하여 산화피크-2(약 0 V)를 지난 0.25 V, 0.75 V에서 사전-산화반응을 시킨 후 측정된 전극표면의 조성은 $Fe|Fe_2O_3|Fe(OH)_3$ 이 될 것이다. 이 때 $Fe(OH)_2$ 나 $Fe(OH)_3$ 는 용액과 접한 경계에서 산화물이 수화된 것으로 매우 작은 양이 존재할 것이다.

앞에서 언급한 Fe-전극의 예상되는 산화상태를 근거로 0.25와 0.75 V에서 120 초 동안 산화시킨 전극에 전기화학적 임피던스 측정법(electrochemical impedance spectroscopy)을 적용하였다.^{20,21} 측정된 impedance 자료에 CPE(constant phase element) 모형의 등가회로를 가정하여 축전용량을 계산하였다. 걸어준 전극전위의 변화에 대한 축전용량으로부터 Fig. 10과 같은 Mott-Schottky plots을 도시 하였다. Mott-Schottky 이론에 따라 금속산화물이 n-type 반도체의 전기적 성질을 보유할 때, 식 (6)과 같이 $(C_{sc})^2$ 와 E_{app} 사이의 기울기가 양의 값을 보인다.

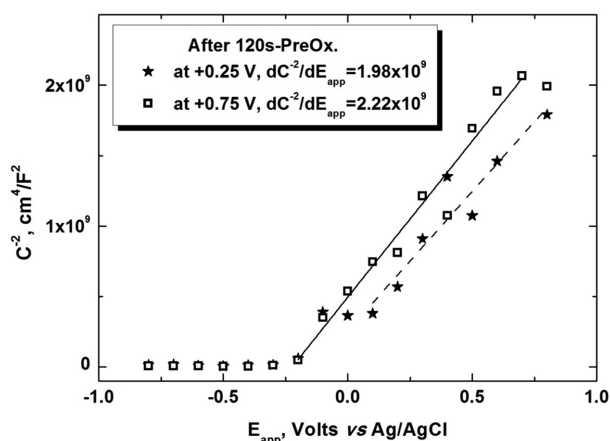


Fig. 10. Mott-Schottky plots of the passive film formed under different potential by multi frequency measurement.

$$C_{sc}^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0qN_D)\{E_{app}-E_{fb}-kT/q\}$$

<for n-type semiconductor> (6)

여기서 N_D (donor, 주개)는 전하 운반체의 농도, ϵ 은 부동화 막의 유전상수(dielectric constant), ϵ_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 constant($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T 는 절대온도, E_{fb} 는 평활 전위(flatband potential)이다. 따라서 식 (6)에서 기울기로부터 N_D 를 구한다. Borate 완충용액에서 생성되는 부동화 막의 유전상수는 10~15 사이에 몇 가지 보고가^{11,22-25} 있으나, $\epsilon=12$ 를 인용하는 경우가 많다.^{22,23,25} 따라서 Fig. 10에서 $\epsilon=12$ 를 사용하여 계산한 N_D 값은 0.25와 0.75 V에서 각각 5.9×10^{21} 및 $5.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

결 론

Borate 완충용액에서 철의 산화반응은 철 전극 표면에 OH가 흡착된 후 두 가지의 경쟁적인 반응 경로를 통하여 산화됨을 알 수 있었다. Fig. 7에 요약된 바와 같이 낮은 pH에서는 철 전극이 Fe^{2+} 로 녹아 나오는 부식과정이 우세하지만 pH가 높아질수록 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 생성된 후 FeO 로 변하는 부동화 과정이 주된 반응임을 보여주고 있다. 산화된 철 피막이 n-type 반도체의 전기적 성질을 가지고 있음을 전기화학적 임피던스 측정법을 통하여 알 수 있었다.

Acknowledgments. 이 연구는 2012년 한국외국어대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어 졌습니다.

REFERENCES

1. Heusler, K. E. Iron. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. J. Bard, Ed.; Vol. IX, Part A; Marcel Dekker: New York, 1982; p 311.
2. Drazic, D. M. Iron and its Electrochemistry in an active state. In *Modern Aspect of Electrochemistry*, B. E. Conway, J.O'M. Bockris, and R. E. White, Eds.; Vol. 19, Plenum Press: New York, 1989; p 69.
3. Bockris, J.O'M.; Khan, S.U.M. *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*; Plenum Press: New York, 1993; p 756.
4. Bockris, J.O'M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry 2B*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2000; p 1666.
5. Toney, M.; Davenport, A. J.; Oblonsky, L. J.; Ryan, M. P.; Vitus, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*(21), 4282.
6. Kurosaki, M.; Seo, M. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2597.
7. Allongue, P.; Joiret, S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 115407.
8. Deng, H.; Nanjo, H.; Qian, P.; Santosa, A.; Ishikawa, I.; Kurata, Y. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4272.
9. Chien, J.; Huang, K.; Liu, S. *Corr. Sci.* **2008**, *50*, 1982.
10. Flis, J.; Flis-Kabulska, I.; Zakroczymski, T. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1810.
11. Harrington, S. P.; Wang, F.; Devine, T. M. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4092.
12. Krishnamurthy, B.; Gorsostiza, P. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1810.
13. Raja, K. S.; Jones, D. A. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 1623.
14. Lee, J.-B.; Kim, S.-W. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 98.
15. Wielant, T.; Goosens, V.; Hausbrand, R.; Terryn, H. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7617.
16. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria* (English Ed. by J.A. Franklin); Nat. Assoc. Corr. Eng.: Houston, 1974; p 307.
17. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 2001; p 106.
18. Appleby, A. J.; Hydrogen. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. J. Bard, Ed.; Vol. IX, Part A; Marcel Dekker: New York, 1982; p 383.
19. Bockris, J.O'M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry 2B*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2000; pp 314~318.
20. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*(4), 466.
21. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(4), 380.
22. Hakiki, N. E. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *143*, 3088.
23. Filius, J. D.; Lumsdon, D. G.; Meeussen, J. C. L.; Hiemstra, T.; Riemsdijk, W. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 51.
24. Yu, J. G.; Luo, P. R. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *177*, 129.
25. Ahn, S.; Kwon, H. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 311.