

Borate 완충용액에서 니켈 회전원판전극의 부식과 부동화

김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2013. 5. 1; 게재확정 2013. 8. 3)

Corrosion and Passivation of Nickel Rotating Disk Electrode in Borate Buffer Solution

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 1, 2013; Accepted August 3, 2013)

요 약. 변전위법과 전기화학 임피던스 측정법을 이용하여 borate 완충용액에서 니켈 회전원판전극의 전기화학적 부식과 부동화를 연구하였다. Tafel 기울기, 임피던스, 회전원판전극의 회전속도, 그리고 부식전위와 부식전류의 pH 의존성으로부터 니켈의 부식과 부동화 반응 메커니즘과 환원반응에서의 수소 발생 반응구조를 제안하였다. EIS data로부터 등가회로를 제안하였으며 산화반응의 영역별로 전기화학적 변수들을 측정하였다. 부동화 반응에 의하여 생성된 Ni(OH)₂ 산화피막은 전기장의 영향을 받는 탈수반응에 의해 NiO로 전환되는 것으로 보인다.

주제어: 니켈 회전원판전극, 부식, 부동화, 전기화학 임피던스 분광법, Borate 완충용액

ABSTRACT. The electrochemical corrosion and passivation of Ni rotating disk electrode in borate buffer solution was studied with potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy. The mechanisms of both the active dissolution and passivation of nickel and the hydrogen evolution in reduction reaction were hypothetically established while utilizing the Tafel slope, impedance data, the rotation speed of Ni-RDE and the pH dependence of corrosion potential and current. Based on the EIS data, an equivalent circuit was suggested. In addition, carefully measured were the electrochemical parameters for specific anodic dissolution regions. It can be concluded from the data collected that the Ni(OH)₂ oxide film, which is primarily formed by passivation, is converted to NiO by dehydration under the influence of an electrical field.

Key words: Nickel rotating disk electrode, Corrosion, Passivation, Electrochemical impedance spectroscopy, Borate buffer solution

서 론

니켈(Nickel, Ni)은 부식에 대한 저항성이 크고 전기 및 자기적 특성을 가지고 있어 제조공업의 반응용기와 재충전형 전지(rechargeable cell) 등에 광범위하게 활용되고 있다.^{1,2} 철(iron, Fe)이나 연강철(mild steel)에 Ni를 도금한 재료는 부식을 방지하는 효과가 커서 자동차 공업에 사용되는 부품을 제작하거나 공구류를 제작할 때 자주 사용되기 때문에 산성 및 염기성 수용액에서 니켈의 부식에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{3,4} 최근에는 더 좋은 방식효과를 얻기 위한 부식 억제제에 관한 연구가 널리 진행되고 있을 뿐만 아니라 micrometer 크기의 기기 부품 등에 응용성 때문에 전기분해에 의하여 석출한 미세구조의 Ni에 대한 부식 연구도 활발하게 진행되고 있다.⁵⁻¹⁰ 또한 NiO와 Ni(OH)₂로 구성된 것으로 알려진 Ni의

산화 피막의 구조와 성질에 관한 연구 역시 오랫동안 관심의 초점이 되었으며, 이 피막을 충전전지, 연료전지 등의 전극으로 사용하는 연구도 활발하게 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁷

본 연구에서는 Ni의 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE)을 작업 전극으로 사용하고 변전위분극법(potentiodynamic polarization method, Pd.)과 전기화학적 임피던스 측정법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 적용하여 borate 완충용액에서 일어나는 Ni의 부식과 부동화에 미치는 회전속도와 pH의 영향을 규명하여 Ni의 부식과 부동화 반응 메커니즘을 제안하였다.

실 험

RDE-system과 전극은 모두 BAS(bioanalytical system)사 제품이며, 기준전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted

glass)로 칸막이하여 세 부분으로 분리된 전해 용기(three compartment cell)를 만들어 실험하였다. 작업 전극은 직경이 3.0 mm인 Ni-RDE, 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조 전극은 Pt-wire를 사용하였으며 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 전기화학 실험은 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 DC105(Corrosion Techniques), EIS300(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 포함한 Echem Analyst software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다. 모든 시약은 시중에서 구입한 분석급(AR grade) 시약을 사용하였으며, 이온세기가 0.10 M 이고 pH가 8.86 인 borate buffer 수용액을 모액으로 사용하였다. 모든 측정은 Ar, 공기 또는 산소 기체를 15분 동안 통과(purging) 시킨 후 각 기체의 분위기에서 측정하였다. Ni-RDE 전극은 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)에 이어서 0.1 μm alumina 곤죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 사용하였다.

결과 및 고찰

변전위(Potentiodynamic curve, Pd) 곡선 - Tafel slope와 대기의 영향

Fig. 1은 pH 8.86인 Ar 분위기의 borate 완충용액에서 Ni 전극을 회전시키지 않은 상태에서 측정된 Pd-곡선이다. Fig. 1의 환원 영역과 산화용해 영역의 linear fitting 선이 만나는 점의 전위로부터 부식전위(corrosion potential, $E_{\text{corr}} = -0.654 \text{ V}$)와 부식전류(corrosion current, $I_{\text{corr}} = 1.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 산출하였다. Ni의 Pd 곡선(Fig. 1)은 환원반응이 일어나는 영역(RED, $-0.800 \text{ V} \sim -0.650 \text{ V}$), 산화용해 영역

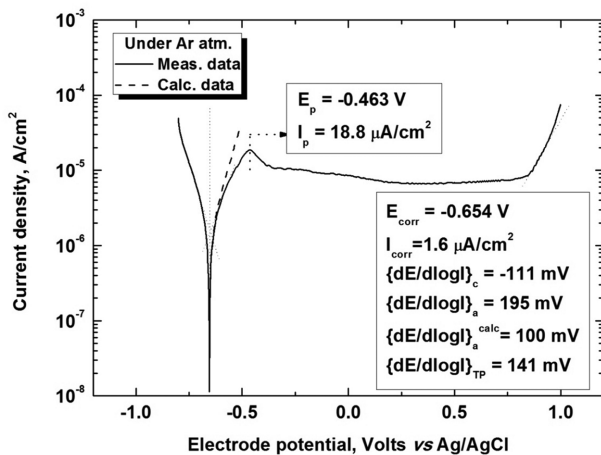


Figure 1. Potentiodynamic polarization curve of Ni-RDE in the solution of 0.10 M borate buffer (pH=8.86) under Ar atmosphere when $\omega=0$ rpm and $dE/dt=1$ mV/s.

(DISS, $-0.650 \text{ V} \sim -0.463 \text{ V}$), 부동화 영역(PASS, $-0.463 \text{ V} \sim 0.700 \text{ V}$) 그리고 부동화를 넘는 영역(TRANS-P, 약 0.700 V 이상)으로 구성되어 있다. 산화 용해반응의 경우 물질이 동 속도의 영향으로 -0.463 V 에서 $18.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 산화 봉우리(oxidation peak)가 나타난 것으로 보인다. Fig. 1의 점선(dash line)은 봉우리 전류($18.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 산화반응의 한계전류밀도(I_L)로 하여 산화 Tafel 영역의 각 전위에서 측정된 전류밀도(I)를 방정식 (1)을 이용하여 계산한 전류 밀도(I_c)다.^{18,19}

$$I_c = (I_L \times I) / (I_L - I) \quad (1)$$

각 영역의 Tafel 기울기는 각각 $-111 \text{ mV}(\text{RED.})$, $100 \text{ mV}(\text{DISS.})$, $141 \text{ mV}(\text{TRANS-P.})$ 이었다. 이론적 Tafel 기울기 ($2.303RT/\alpha nF$)는 수용액에서 1-전자전이 반응($n=1$), 그리고 반응의 전이계수(transfer coefficient, α)를 1/2로 가정할 때 118 mV 이다. 실험에서 각 영역의 측정치가 계산 값 118 mV 에서 크게 벗어나지 않으므로 Ni-RDE에서 일어나는 반응들은 1-전자전이에 의해 반응속도가 결정되는 것으로 보인다.

전극의 사전환원(pre-reduction)과 산소가 부식에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 경우의 Pd 곡선으로부터 부식전위와 부식전류를 구해 Fig. 2에 나타내었다. -0.8 V 에서 120초 동안 Ni 전극의 환원 여부와 관계없이 측정된 Pd 곡선들이 거의 일치하는 것으로 보아 Ni은 측정 전 약 10초 동안 공기 중에 노출된다 하더라도 안정한 상태를 유지하는 것으로 보인다. 공기 또는 산소 분위기의 Pd 곡선도 환원영역에서 용액에 녹아 있는 산소의 농도 차이에 의한 확산전류의 차이를 제외하면 거의 차이가 나지 않는다. Ar 분위기와 비교하면 공기 또는 산소 분위기에서

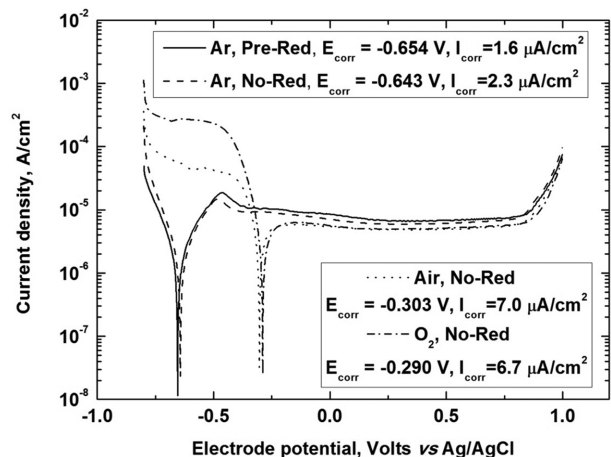


Figure 2. Potentiodynamic curves for Ni-RDE in the solution of 0.10 M borate buffer (pH=8.86) under various atmosphere when $\omega=0$ rpm and $dE/dt=1$ mV/s.

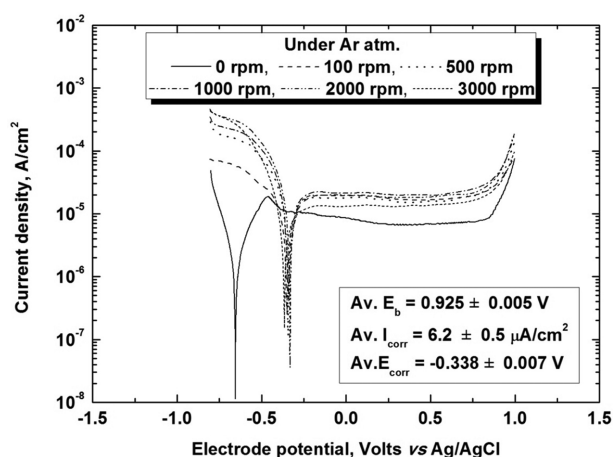


Figure 3. Potentiodynamic curves for the different rotation rate of Ni-RDE in borate buffer (pH=8.86) solution under argon atmosphere ($dE/dt=5$ mV/s).

부식전위는 양의 방향으로 이동하고 부식전류는 증가하였다. 이는 환원반응 동안에 Ar 분위기의 경우 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ 와 같이 수소가 발생하는 반응만 일어나지만, 공기나 산소 분위기의 경우 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 와 같은 반응이 추가로 일어나 환원 전류가 증가하여 부식전위가 양의 방향으로 이동하기 때문에 공기나 산소 분위기에서는 Ar 분위기 실험에서 나타나는 산화봉우리가 나타나지 않는다. 따라서 이 때 관측되는 부식전류는 산소의 환원 반응과 Ni-전극의 부동화 반응이 이루는 평형상태를 의미하므로, Ar 분위기의 부식전류보다는 증가하였지만 부동화 전류보다는 감소한 것으로 보인다.

부식과 부동화에 미치는 전극 회전속도(rotation rate)의 영향

Fig. 3은 Ar 분위기에서 Ni-RDE의 회전속도를 변화시키면서 얻은 Pd 곡선들이다. 각 Pd 곡선으로부터 구한 I_{corr} , E_b (부동화 막의 파괴전위) 그리고 E_{corr} 의 전극 회전속도에 대한 의존성은 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 일단 전극이 회전을 시작하면 I_{corr} , E_b 와 E_{corr} 값이 증가하지만 회전속도가 증가(100~3000 rpm)한다 하여도 I_{corr} , E_b 와 E_{corr} 값은 거의 일정하다. 전극이 회전을 시작하면(100 rpm) 대류에 의하여 OH^- 이온의 이동속도가 증가하여 환원반응의 제한전류(limiting current)가 증가하므로 부식전위가 -0.654 V에서 -0.338 V로 증가하며, 부식전류도 $1.6 \mu A/cm^2$ 에서 $6.2 \mu A/cm^2$ 로 증가한다. 그러나 전극 회전속도가 증가하여도 부식전위와 부식전류는 거의 변하지 않았다($dE_{corr}/d\log\omega \approx 0$, $dI_{corr}/d\log\omega \approx 0$). 이는 제한전류는 회전속도에 따라 증가하지만, Tafel 영역에서 전하이동(charge transfer) 속도가 물질이동(mass transfer) 속

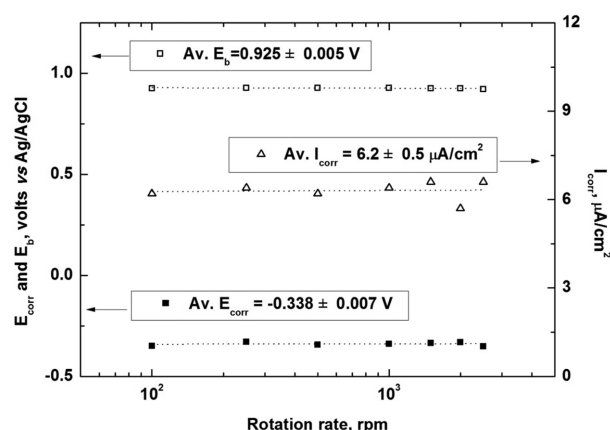


Figure 4. The corrosion and breakdown potential of the passive film, and the corrosion current for the different rotation rate of Ni-RDE obtained from the data of Fig. 3.

도에 비해 느려 산화반응과 환원반응이 속도론 지배(kinetic control)에 따르기 때문에 I_{corr} , E_b 와 E_{corr} 값이 전극 회전속도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 보인다. 다른 금속에 대하여 보고된 $dE_{corr}/d\log\omega > 0$ 과는 달리 Ni의 경우 부식에 대한 저항성이 크기 때문에 나타나는 현상일 것이다.^{20,21}

Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)-potential의 영향

Fig. 5는 Ni-RDE 전극을 -0.8 V에서 60초 동안 사전환원시킨 후 부식영역(open circuit potential (E_{ocp}), -0.6 V)과 부동화 영역(-0.4 , -0.2 , 0.0 , 0.5 V)으로 구분하여 각 전위에서 EIS를 측정하여 얻은 Nyquist plot 이다. 각 전위에서 EIS 측정은 Ni-RDE 전극에 걸어준 전극전위(DC 성분)에 10 mV의 AC 성분을 1 kHz에서 0.1 Hz까지 인가해준 multi-frequency 기법으로 측정하였다. Nyquist plot에서 나타나

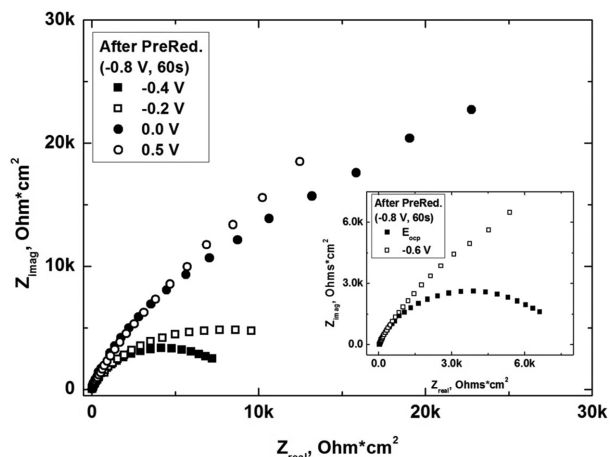


Figure 5. Nyquist plots of Ni-RDE measured over the potential range of corrosion (inset) and passivation region.

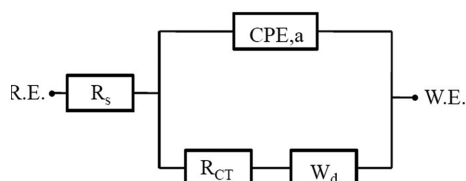


Figure 6. Equivalent circuits for the modeling of the impedance spectra for nickel. Signification of parameter was done in the text.

는 반원(semicircle)은 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 증가한 주파수가 낮으며, 고주파에서 x축과 만나는 Z_{real} 이 전해질 용액의 저항(R_s)이고 저주파에서 x축과 만나는 Z_{real} 이 용액의 저항(R_s)과 전하이동 저항(R_{CT})의 합으로 나타난다. Fig. 5의 Nyquist plots이 정확한 반원(semicircle) 모양으로 나타나지 않는 것으로 보아, 전극표면의 전기 이중층(electric double layer)에 의한 축전용량(capacitance) C_{dl} 과 산화피막의 축전용량 C_f 를 순수한 capacitance보다는 CPE(constant phase element, Z_{CPE})로 대체하고 R_{CT} 와 W_d (Warburg diffusion)이 직렬로 존재할 수 있다는 가정하에 Fig. 6과 같은 $-R_s(Z_{CPE}(R_{CT}W_d))$ 모형의 등가회로를 가정하여 Gamry 사의 EIS-300과 Echem Analyst software를 이용하여 측정하고 데이터를 분석하였다. 그리고 CPE의 capacitance 성분 C 는 Y_0 , α 및 R_{CT} 로부터 변환식 $C = \{(Y_0 R_{CT})^{(1/\alpha)}\} / R_{CT}$ 을 이용하여 계산하였으며¹⁴, 확산저항(diffusion impedance, Z_d)은 $Z_d = 1/W_d$ 로 환산하여 Table 1에 요약하였다.

CPE의 임피던스는 $Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-\alpha}$ 로 주어지며, admittance(Y)로 표현하면 $1/Z_{CPE} = Y = Y_0(j\omega)^\alpha$ 이다. 여기서 Z_0 나 Y_0 는 비선형최소자승법으로 결정할 수 있으며, CPE 급수(power) α 는 Bode plot $\{\log[Z_{mod}] \text{ vs } \log(\omega)\}$ 의 기울기, $d\log[Z_{mod}]/d\log(\omega)$ 로부터 구한다. $\alpha=1$ 일 때는 이상적인 Capacitance ($C=Y_0$)이며, $\alpha=0.5$ 이면 확산에 의존하는 Warburg impedance, Z_w , $\alpha=0$ 이면 순수한 저항, $R=Y_0$, 그리고 α 가 -1 일 때는 inductance, $L=1/Y_0$ 이다.²²⁻²⁴ Bode plot을 본 논문에서 표시하지는 않았지만 CPE 급수(α)는 0.8이상 이었다(Table 1 참조). R_s 는 전해질 용액의 저항이므로 전극들의 기하학적

배열에 따라 약간씩 다를 수 있을 것이다. 그러나 R_{CT} 와 Y_0 는 작업 전극의 표면에만 의존하는 성질이므로, 표면에서 일어나는 전극반응의 유형과 산화피막의 성질에 따라 결정되는 값이다.

Fig. 5와 Table 1에 의하면, 부식영역(E_{ocp} , -0.6 V)의 경우 전극전위의 증가에 따라 전류가 증가하므로 R_{CT} 가 감소($6.71 \text{ k} \rightarrow 6.33 \text{ k}$)하였다. 그러나 C 와 Z_d 의 차이가 큰 것으로 보아 E_{ocp} 에서는 전극표면의 덮임률 $\theta \rightarrow 0$ 이어서 순수한 Ni이고, -0.6 V에서는 $\theta \rightarrow 1$ 이 되어 Z_d 가 증가한 것으로 보인다.

부동화 영역($E > -0.4$ V)의 경우는 전극전위가 증가할수록 R_{CT} 와 Z_d 값이 증가하였다. 특히 0 V이상에서는 크게 증가하였다. 이는 부동화 초기에 Ni(OH)₂가 생성되기 시작하여 전위가 양의 방향으로 커질수록 NiO와 같은 열역학적으로 더 안정한 산화피막이 되기 때문일 것이다(reaction mechanism 참조). 문헌에 의하면 Ni(OH)₂와 NiO의 밀도는 각각 4.1, 6.72 g/cm³이다.²⁵ 따라서 부동화 초기에 생성된 Ni(OH)₂가 NiO로 변화한다면, 밀도가 커져 조밀한 구조를 유지하여 이온의 확산속도가 느려 Z_d 가 증가할 것이다.

Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) – rotation rate의 영향

Fig. 7은 안정한 산화피막인 NiO가 생성될 것으로 보이는 0 V에서, Fig. 8은 부식이 일어나는 평형전위인 E_{ocp} 에서 전극의 회전속도의 변화에 대한 Nyquist plots이며, 각각의 경우 Fig. 6의 등가회로를 적용한 전기화학적 인자는 Table 2와 3에 요약하였다. Table 1-3에서 용액의 저항 R_s 는 전극의 회전속도와는 무관하게 거의 일정하였으며 이는 용액의 저항은 확산에 의존하지 않는 용액 자체의 성질임을 보여주고 있다.

NiO로 추정하는 산화피막이 형성되는 전위(0.0 V)에서 R_{CT} , Y_0 , C 및 Z_d 값은 Ni-RDE의 회전속도가 증가하여도 그 값들이 크게 변하지 않았다. 이는 NiO가 열역학적으로 안정하고 전극표면에 강하게 결합되어 Ni의 부식을

Table 1. Electrochemical parameters obtained by the equivalent circuit simulation

Parameters	E_{ocp}	-0.6 V	-0.4 V	-0.2 V	0.0 V	0.5 V
R_{CT} (kohms*cm ²)	6.71	6.33	7.58	9.71	22.5	26.1
R_s (ohms*cm ²)	21.0	22.6	23.4	21.9	21.5	18.6
Y_0 ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$)	46.4	107	50.6	51.3	30.0	49.0
C_{dl} , or C_f ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	36.7	98.6	43.8	45.3	24.2	51.8
α	0.832	0.821	0.869	0.849	0.883	0.811
W_d ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^{(1/2)} / \text{cm}^2$)	1995	120	1040	404	51.9	37.3
Z_d (kohm* $\text{s}^{(-1/2)} \cdot \text{cm}^2$)	0.501	8.33	0.962	2.47	19.3	26.8
χ^2	0.0005	0.0007	0.0002	0.018	0.002	0.0008

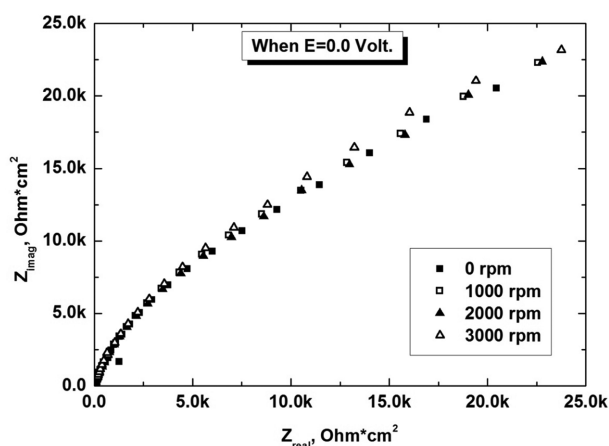


Figure 7. Nyquist plots for the different rotation rate of Ni-RDE at 0.0 V.

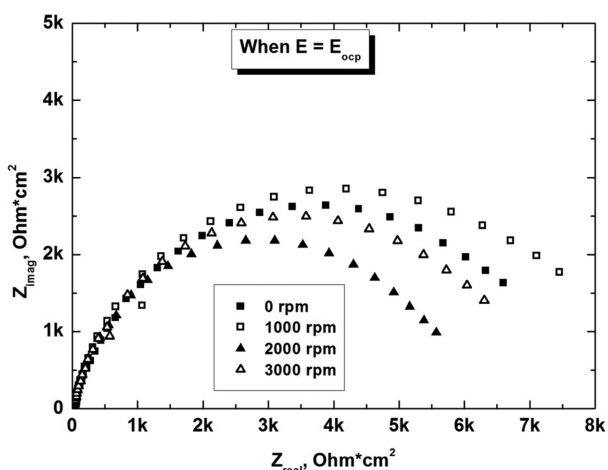


Figure 8. Nyquist plots for the different rotation rate of Ni-RDE at the potential of open circuit.

막고 있는 것으로 보인다. 그러나 E_{ocp} 에서는 회전속도의 증가에 따른 R_{CT} 와 C 의 상대적 변동 값보다 Z_d 는 훨씬 크게 감소하였다. 이는 부식이 시작하는 E_{ocp} 부근에서는 대류(convection)의 영향으로 반응물질의 이동이 빨라져서 Z_d 가 감소하기 때문일 것이다.

Table 2. Electrochemical parameters at 0.0 V against rotation rate

Parameters	0 rpm	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm
R_{CT} (kohm*cm ²)	22.5	23.5	21.9	27.2
R_s (ohm*cm ²)	21.6	26.9	22.7	22.5
Y_0 ($\mu S \cdot s^{\alpha}/cm^2$)	30.0	27.3	26.7	26.0
C_f ($\mu F/cm^2$)	24.2	25.8	25.1	25.0
α	0.883	0.887	0.893	0.889
W_d ($\mu S \cdot s^{(1/2)}/cm^2$)	51.9	61.9	60.7	50.6
Z_d (kohm*s ^(-1/2) *cm ²)	19.3	16.2	16.5	19.8
χ^2	0.002	0.007	0.001	0.003

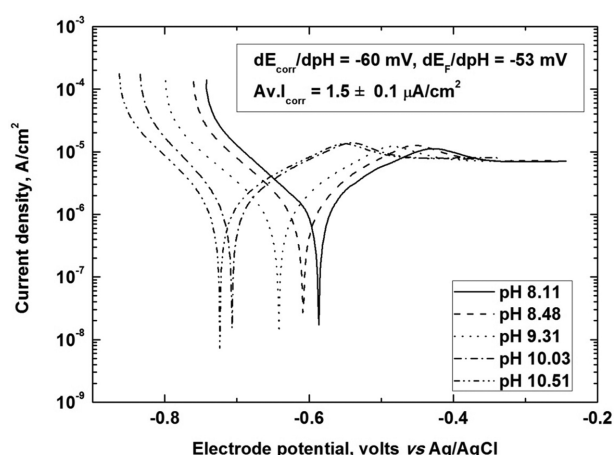


Figure 9. Tafel plots for the Ni electrode in borate buffer solutions (various pH, scan rate: 1 mV/sec).

Reaction mechanism – Anodic dissolution

Fig. 9는 borate 완충용액에서의 pH 변화에 대해 측정한 Tafel plots (1 mV/sec scan rate)이다. 부식전위의 pH 의존도 dE_{corr}/dpH 는 -60 mV 이었으며 부식전류는 $1.5 \mu A/cm^2$ 이었다. 그리고 dI_{corr}/dpH 는 거의 0에 근접하였다.

Fig. 1에서 Ni이 녹아 나오는 영역(약 -0.6 V 부근)의 Tafel 기울기는 195 mV 이지만 물질이동 속도(mass transfer)의 영향을 고려한 식 (1)을 사용하여 얻은 환산 전류밀도로부터 얻은 Tafel 기울기는 Fig. 1의 dash-line에서 보는 바와 같이 100 mV이다. 따라서 속도결정단계는 1-전자 이동 반응일 것이다. 일반적으로 전극표면에서 일어나는 반응은 흡착된 중간물질을 거쳐 표면에서 생성된 물질이 탈착되는 과정을 포함하고 있다.²⁶ 용액이 약한 염기성이므로 H^+ 이온이나 H_2O 보다는 OH^- 이온이 전극반응에 포함될 것이다. 따라서 Ni 전극 표면에서 일어나는 반응들은 반응식 (2)와 같이 흡착된 중간물질 ($Ni(OH)_{ads}$)을 거쳐 부식(반응 3a와 3b) 또는 부동화 과정(반응 4)이 일어날 것 이므로 다음과 같은 반응구조를 예상하였다.

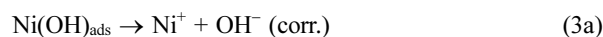
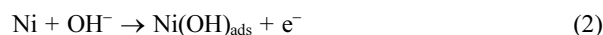
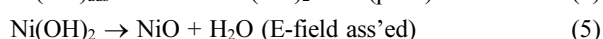
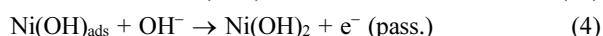
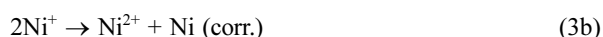


Table 3. Electrochemical parameters at open circuit potential against rotation rate

Parameters	0 rpm	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm
R_{CT} (kohm*cm ²)	6.71	7.33	5.62	6.51
R_s (ohm*cm ²)	21.0	21.3	24.3	22.6
Y_0 ($\mu S*s^{\alpha}/cm^2$)	46.4	40.8	47.1	51.1
C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	36.7	33.7	38.8	43.1
α	0.832	0.864	0.874	0.866
W_d ($\mu S*s^{(1/2)}/cm^2$)	1995	2262	6259	4782
Z_d (ohm*s ^(-1/2) *cm ²)	501	442	160	209
χ^2	0.0005	0.003	0.001	0.003



반응 (2)에 의하여 중간물질 Ni(OH)_{ads}가 생성된 후, 부식과정 반응(3a), (3b)와 부동화 과정 반응 (4)가 서로 경쟁적으로 일어날 것이다. 반응 (4)는 (3a), (3b)보다 전극전위에 대한 의존성이 크므로 산화반응이 일어나는 영역의 낮은 전극전위에서는 반응(3a), (3b)가, 높은 전위에서는 반응(4)가 지배적으로 일어날 것이다. 전하이동 반응 (2)와 (4)는 연속적으로 일어나므로 속도가 느린 반응의 전류밀도가 측정될 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 -0.6 V 부근에서 전류밀도가 꺾이는 현상이 이를 뒷받침하고 있으며, 부식전위에서도 부동화가 일어나는 것은 Ni이 내식성 (anti-corrosive)이 강한 금속이기 때문이다.

부식이 잘 일어나는 산화용해 영역에서의 반응속도는 반응식 (2), (3a), (3b)에 의하여 결정될 것이며, 낮은 전류밀도 즉 흡착물질의 coverage가 낮은 영역에서는 반응 (2)가 속도결정단계이며, 전류밀도(I_{diss})는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

전극전위가 양의 방향으로 이동하여 부동화 현상이 일어나는 영역에서는 반응 (2)의 속도가 빨라져서 흡착물질의 coverage가 1에 접근할 것이다. 따라서 부동화 영역에서는 반응 (2)가 빠른 평형을 유지하고 반응 (4)가 속도결정단계가 되어 전류밀도(I_{film})는 (7) 식과 같이 된다.

$$I_{diss} = Fk_2[OH^-] \exp\{\alpha_2 FE/RT\} \quad (6)$$

$$I_{film} = F(k_2k_4/(k_{-2})\{1/(H^+)^2\}) \exp\{(1+\alpha_4)(FE/RT)\} \quad (7)$$

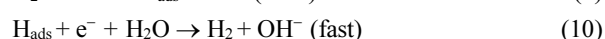
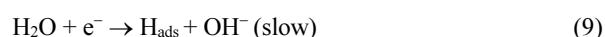
$$E_F = \{RT/F(1+\alpha_4-\alpha_2)\} \ln(H^+) + \text{Const.} \quad (8)$$

여기서 α_2 와 α_4 는 반응 (2)와 (4)의 전이계수(또는 대칭인자); k_2 , k_4 는 반응 (2)의 정방향, 역방향, (4)의 속도상수; R은 기체상수; F는 Faraday 상수; T는 절대온도; E는 전극 전위이다. α_2 와 α_4 를 각각 1/2이라 하면 (6) 식에 의한 Tafel 기울기는 $2.303 RT/\alpha_2 F$ 이므로 298 K에서 118 mV이며, 실험에서 얻은 측정값 100 mV는 계산 값에 접근하고 있다.

Ni전극이 용해(반응 3a)되는 속도와 부동화 막이 생성 (반응 4)되는 속도가 같을 때의 전위를 Flade 전위(E_F)라 한다. 즉 Flade 전위(E_F)에서는 (6) 식 = (7) 식 이므로 (8) 식이 유도되며 (8) 식으로부터 구한 E_F 의 pH 의존도 즉 dE_F/dpH 는 $-2.303RT/F(1+\alpha_4-\alpha_2)$ 로 298 K에서 -59.2 mV이다. Fig. 9의 측정값 -53 mV는 이론적인 식으로 구한 계산 값에 접근하고 있다.

Reaction mechanism – Cathodic reaction and corrosion potential

앞에서 논의한 산화에 의한 Ni의 용해 반응구조뿐만 아니라 Ni 전극에서 수소가 발생하는 환원반응의 구조도 중요하다. 이미 보고된^{26,27} 철족 금속에서 수소가 발생하는 반응구조와 본 연구에서 측정된 Tafel 기울기(-111 mV)로부터 반응 (9)와 (10)과 같은 slow discharge – fast electrochemical desorption 반응구조를 제안하였다.



$$I_{cath} = 2Fk_9 \exp\{-\alpha_9 FE/RT\} \quad (11)$$

$$E_{corr} = \{RT/F(\alpha_2 + \alpha_9)\} \ln(H^+) + \text{const.} \quad (12)$$

반응 (9)가 속도결정단계이므로 측정되는 전류밀도(I_{cath})는 (11) 식과 같으며 (11) 식의 양변에 대수를 취하여 정리하면 Tafel 기울기는 $-2.303 RT/F\alpha_9$ 이므로 298 K에서 α_9 를 1/2로 가정하면 -118 mV이다. 본 연구에서 측정된 -111 mV는 이론 값에 근접하고 있다. 부식전위($E=E_{corr}$)에서는 (6) 식 I_{diss} 과 (11) 식 I_{cath} 이 같으므로 (12) 식이 얻을 수 있으며 이 식으로부터 구한 부식전위의 pH 의존성 $dE_{corr}/dpH = -59$ mV이며, 이는 실험값 -60 mV와 잘 일치하고 있다.

결론

Borate 완충용액에서 니켈의 부식과 부동화에 대하여 조사하였다. 부식전위와 부식전류의 전극 회전속도 의존성으로부터 니켈의 산화반응과 환원반응은 속도론 지배

(kinetic control) 를 따름을 알 수 있었다. 부식영역과 부동화 영역에서 EIS를 측정하여 얻은 Nyquist plots으로부터 얻은 등가회로를 이용하여 전기화학적 변수들을 구했으며, Tafel 기울기, 부식전위와 전류의 pH 의존성 등의 실험 결과로부터 니켈의 부식과 부동화 반응 메커니즘을 제안하였다. 부동화 반응에 의하여 생성된 Ni(OH)₂ 산화 피막은 전기장의 영향을 받는 탈수반응에 의해 NiO로 전환되는 것으로 보인다.

Acknowledgments. 본 연구는 2013년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Abd El Al, E. E. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 759.
2. Kang, J.; Yang, Y.; Shao, H. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1907.
3. Gavrilla, M.; Millet, J. P.; Mazille, H.; Marchadise, D.; Cuntz, J. M. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *123*, 164.
4. Rossi, R.; Chini, F.; Straffèlini, G.; Bonora, P. L.; Moschini R.; Stampali, A. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *173*, 235.
5. Guo, R.; Liu, T.; Wei, X. *Colloids Surf., A* **2002**, *209*, 37.
6. Mucalo, M. R.; Li, Q. *J. Colloid and Interf. Sci.* **2004**, *269*, 370.
7. Ozyilmaz, A. T.; Kardas, G.; Erbil, M.; Yazici, B. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *242*, 97.
8. Mishra, R.; Balasubramaniam, R. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 3019.
9. Wall, F. D.; Martinez, M. A.; Vandenvyle, J. J. *Microsys. Technol.* **2005**, *11*, 319.
10. Seyeux, A.; Maurice, V.; Klein, L. H. Marcus, P. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 540.
11. Sato, N.; Kudo, K. *Electrochim. Acta* **1974**, *19*, 461.
12. Paik, W.; Szklarska-Simialowska, Z. *Surf. Sci.* **1980**, *96*, 401.
13. Kang, Y.; Paik, W. *Surf. Sci.* **1987**, *182*, 257.
14. Nelson, J. C.; Oriani, R. A. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2051.
15. Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 69.
16. Kim, S. G.; Yoon, S. P.; Han, J.; Nam, S. W.; Lim, T. H.; Hong, S. A. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3081.
17. Vincente, F.; Gregori, T.; Garcia-Jareno, J. J.; Gimenez-Romero, D. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 684.
18. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 2001; p 106.
19. Kim, H.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2012**, *56*(5), 542.
20. Chon, J.-K. Kim, Y. *J. Korean Electrochem. Soc.* **2007**, *10*(1), 14.
21. Kim, Y.; Chon J.-K. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *55*(4), 575.
22. Park, S. M.; Yoo, J. S. *Anal. Chem.* **2003**, *1*, 455
23. Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., Eds.; *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: 2005.
24. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2010**, *54*(4), 380.
25. Lide, D. R., Ed.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed.; CRC Press: Boca Raon, 1995.
26. Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry*, Plenum Press: New York, 1993; Chapter 3.
27. Bard, A. J., Ed.; *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Vol. IX(A), Marcel Dekker: New York, 1982; Chapter IXa-3.