

Borate 완충용액에서 코발트의 부식에 대한 대류와 산소의 영향

김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2014. 4. 27; 게재확정 2014. 7. 18)

Hydrodynamic and Oxygen Effects on Corrosion of Cobalt 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 April 27, 2014; Accepted July 18, 2014)

요 약. 변전위법과 전기화학적 임피던스측정법(electrochemical impedance spectroscopy)을 이용하여 borate 완충용액에서 Co-RDE의 전기화학적 부식과 부동화에 대하여 조사하였다. Tafel 기울기, 코발트 회전원판전극의 회전속도, 임피던스 그리고 부식전위와 부식전류의 pH 의존성으로부터 코발트의 부식과 부동화 반응 메커니즘과 환원반응에서의 수소 발생 반응구조를 제안하였다. EIS data로부터 등가회로를 제안하였으며 산화반응의 영역별로 전기화학적 변수들을 측정하였다. 부식전위에서 측정된 Nyquist plot의 induction loop가 낮은 주파수 영역에서 관측되는 것으로 보아 흡착/탈착 현상이 Co의 부식과정에 영향을 미치는 것으로 보인다.

주제어: 코발트, 부식, 부동화, 붕산염 완충용액, 대류의 영향

ABSTRACT. The electrochemical corrosion and passivation of Co-RDE in borate buffer solution was studied by Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy. The mechanisms of both the active dissolution and passivation of cobalt and the hydrogen evolution in reduction reaction were hypothetically established while utilizing the Tafel slope, the rotation speed of Co-RDE, impedance data and the pH dependence of corrosion potential. Based on the EIS data, an equivalent circuit was suggested. In addition, the electrochemical parameters for specific anodic dissolution regions were carefully measured. An induction loop in Nyquist plot measured at the open-circuit potential was observed in the low frequency, and this could be attributed to the adsorption-desorption behavior in the corrosion process.

Key words: Cobalt, Corrosion, Passivation, Borate buffer, Hydrodynamic effect

서 론

코발트(Co)의 부식과 부동화에 관한 전기화학적 연구는 1908년에 Byers에 의하여 처음으로 보고된¹ 바 있으며, 20세기 동안 많은 연구자들이 주로 산성 수용액²⁻⁴과 염기성 수용액⁵⁻⁸에서 일어나는 부식 반응구조(mechanism)와 부동화(passivation) 현상으로 생성되는 피막의 성질에 관하여 연구하였다. 일반적으로 Co의 부동화 피막은 일차적으로 CoO가 생성되고, 약 1.0 V 정도 더 높은 전위에서는 Co₂O₃가 생성된다고 알려져 있다.^{9,10} 그러나 Co와 Co 관련 물질의 상업적 응용도가 철(Fe)이나 니켈(Ni)보다 낮았기 때문에 Co의 부식연구에 대한 관심이 부족하였으나, 최근에 Co와 관련된 물질들이 Co의 초합금(Super alloy), 자성물질(magnetic device) 및 의약품 등으로 사용의 영역이 확장되면서 Co의 부식과 부동화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁵

이러한 연구 중에는 borate 완충용액에서 생성되는 부동화 피막은 p-형 반도체의 특성을 보이며, chloride (Cl⁻)와 bicarbonate (HCO₃⁻) 용액이 Co의 산화막을 깨트리는 현상에 대한 보고들도 있다.¹⁶⁻²²

본 연구에서는 작업 전극인 코발트의 회전원판전극(rotating disk electrode, Co-RDE)에 대하여 변전위 분극법(potentiodynamic polarization method, Pd.)과 전기화학적 임피던스 측정법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 적용하여 borate 완충용액에서 일어나는 코발트의 부식과 부동화에 미치는 회전속도와 산소의 영향을 조사하였다.

실 험

RDE-system과 전극은 모두 BAS(bioanalytical system)사 제품으로 구성된 전기화학 셀(cell)을 사용하였으며, 기준

전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 전해 용기(three compartment cell)를 만들어 실험하였다. 작업 전극은 직경이 3.0 mm인 주괴형(ingot) Co-RDE, 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire으로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 전기화학 실험은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 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.

시약은 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 붕산, 붕산염, 및 NaOH의 0.10 M 수용액으로 만든 pH가 8.86–10.63 인 borate buffer 수용액을 사용하였다. Co-RDE 전극은 No. 1200의 연마지(emery paper)에 이어서 0.1 μm alumina 곤죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다. 모든 측정은 Ar 또는 산소 기체를 15분 동안 purging한 후 각 기체의 분위기에서 수행하였다.

결과 및 고찰

Tafel Plots에 대한 pH와 산소의 영향

Fig. 1은 pH 9.04–10.21의 Ar 또는 산소가 포화된 Borate 완충용액에서 전극전위를 1 mV/sec 속도로 변화시키면서 측정된 Co-RDE(회전속도가 0일 때)의 Pd 곡선들이다. Fig. 1에서 구한 부식전위(E_{corr})의 pH 의존도(dE_{corr}/dpH)는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Ar과 산소 분위기에서 -59 mV/pH로 같다. 부식전위는 전극 표면에서 일어나는 산화와 환원반응이 평형을 이루고 있을 때의 전극전위이다. 따라서 부식전

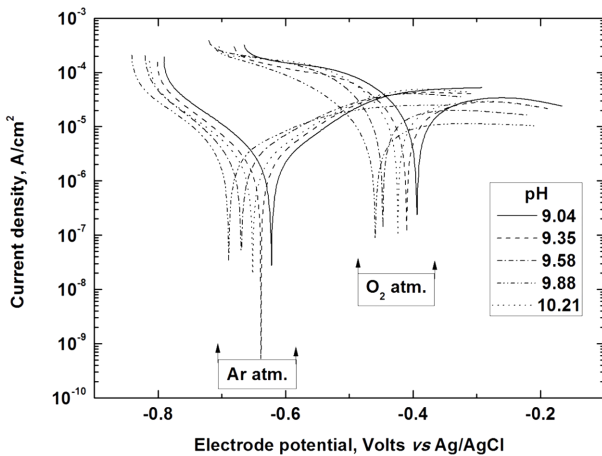


Figure 1. Tafel curves for the Co electrode in a solution of borate buffer (pH = 9.04) under Ar and O₂ atmosphere when $\omega = 0$ rpm and $dE/dt = 1$ mV/s.

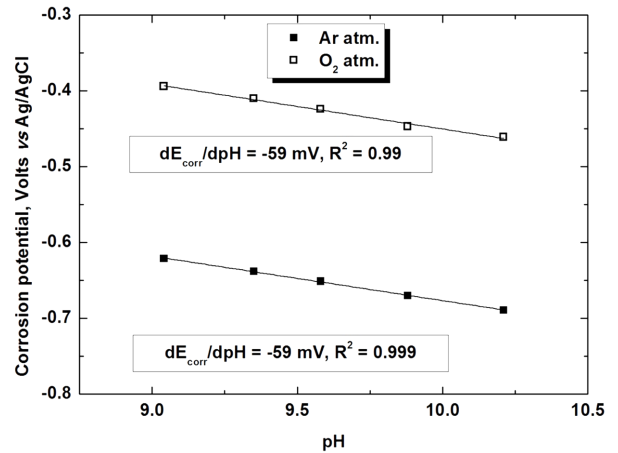
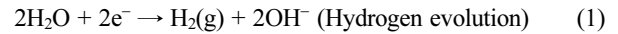


Figure 2. pH dependence of corrosion potential under Ar and oxygen atmosphere.

위의 pH 의존도는 산화와 환원의 반응구조에 의존할 것이므로, Ar과 산소분위기에서 일어나는 환원반응의 속도 결정단계(rds)에 관여하는 전자와 H⁺의 수가 같고, 산화반응의 rds에서도 전자와 H⁺의 수가 동일할 것으로 예상된다(reaction mechanism 참조). Borate 완충용액에 산소가 포화될 경우 Fig. 1에서 보는 바와 같이 부식전위가 양의 방향으로 이동하였다. 이는 산소가 제거된 Ar 분위기에서 일어나는 환원은 반응(1)에만 의존하지만, 산소 분위기에서는 반응(2)와 같은 환원반응이 추가되어 환원전류가 증가하기 때문에 부식전위가 양의 방향으로 이동한 것이다.



Potentiodynamic(Pd) Curve와 산소의 영향

Fig. 3는 pH 9.04인 borate 완충용액에서 Ar 또는 산소 분위기에서 측정된 Co-RDE(회전속도가 0일 때)의 potentiodynamic curve이다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 Ar 대기의 경우 Tafel 기울기 β는 113 mV(RED.)와 116 mV(DISS.)이다. 이론적 Tafel 기울기($\beta = 2.303RT/\alpha nF = 59/\alpha n$ mV)는 수용액에서 1-전자전이 반응($n = 1$) 그리고 반응의 전이계수(transfer coefficient, α)를 1/2로 가정할 때 118 mV이다. 따라서 Ar 분위기의 경우 각 영역의 측정치는 $n = 1, \alpha = 1/2$ 을 가정하면 이론 값 118 mV에 매우 근접하고 있다. Fig. 3에서 환원영역과 산화용해 영역의 linear fitting 선이 만나는 점의 전위로부터 부식전위 ($E_{corr}(\text{Ar atm.}) = -0.622$ V, $E_{corr}(\text{O}_2 \text{ atm.}) = -0.380$ V)와 부식전류($I_{corr}(\text{Ar atm.}) = 2.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $I_{corr}(\text{O}_2 \text{ atm.}) = 8.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 측정하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 산소가 포화되면 Tafel plot에서 논한 바와 같이 반응 (2)에 의한 산소의 환원 전류가 증

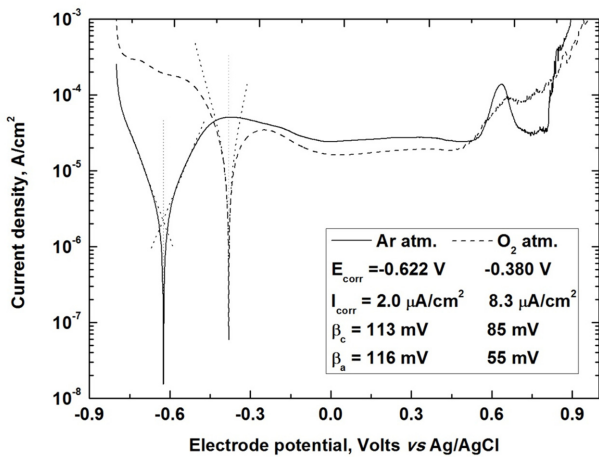


Figure 3. Polarization curves for the Co-RDE in a solution of borate buffer (pH = 9.04) under Ar and oxygen atmosphere. $dE/dt = 1$ mV/s.

가하기 때문에 부식전위는 양의 방향으로 이동하고 부식 전류가 증가한다. Ar이 포화된 용액의 Pd 곡선과 산소가 포화된 Pd 곡선을 비교해 보면 산소가 포화된 Pd 곡선에서 측정된 부식전위 -0.380 V에서 전극표면은 이미 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 또는 CoO 로 변화되었을 것으로 보인다. 산소가 포화된 경우 산화와 환원반응이 모두 물질이동의 영향을 크게 받고 있으므로 각 전위에서 측정된 전류밀도(I)와 한계전류밀도(I_L)를 이용하여 얻은 보정전류밀도($I_c = (I \times I_L) / (I_L - I)$)로부터 구한 Tafel 기울기 β 는 85 mV(RED), 55 mV(DISS) 이었다. Reaction mechanism에서 다시 논의하겠지만 이론적 Tafel 기울기 β 와 비교하면 환원반응의 경우 $\alpha = 0.69$ 인 1-전자 전이반응이, 산화반응의 경우 $\alpha = 0.54$ 인 2-전자 전이반응이 반응속도를 지배하고 있는 것으로 보인다.

부식과 부동화에 미치는 회전속도의 영향

Fig. 4는 Ar과 산소 분위기에서 Co-RDE의 회전속도를 변화시켜가며 얻은 Pd 곡선들이다. 각 Pd 곡선으로부터 구한 부식전위와 부식전류의 회전속도 의존성을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Co-RDE 회전속도의 증가는 산화전류에 미미한 영향을 미치는 반면 환원전류를 크게 증가시켰다. 이는 산화반응은 생성된 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 또는 CoO 가 표면에 붙어 있는 고체이므로 회전속도에 따른 물질이동의 영향이 작은 반면, 환원 반응은 반응(1) 또는 (2) 처럼 기체(H_2) 또는 용액에 녹아 있는(OH^-) 화학종이므로 회전속도에 의한 물질이동의 영향을 크게 받기 때문에 부식전위가 양의 방향으로 이동하고 있음을 알 수 있다.^{18,21} Ar 분위기의 경우에 일어나는 환원반응은 반응(1)과 같이 수소 기체가 발생하는 반응이므로 부식전위에 대한 회전속도의 영향이 큰 반면, 산소 분위기의 환원 반응은 반응

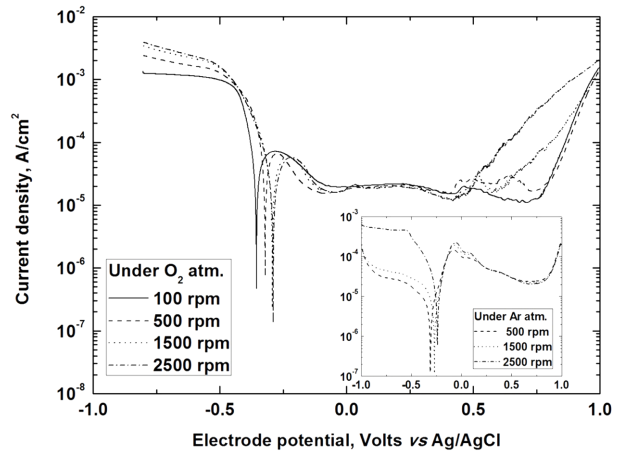


Figure 4. Polarization curves for the different rotation rate of Co-RDE in borate buffer (pH = 8.86) solution under O_2 atmosphere ($dE/dt = 5$ mV/s). Inset shows the Pd curve at same condition under Ar atmosphere.

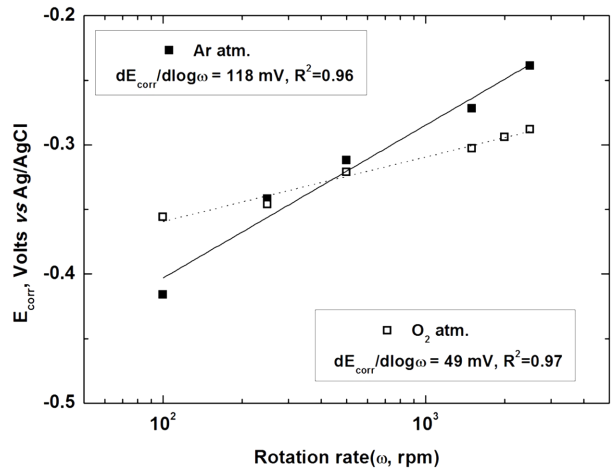


Figure 5. The corrosion potential for the different rotation rate of Co-RDE obtained from the data in Fig. 4.

(1)보다는 반응(2)와 같이 OH^- 이온이 발생하므로 부식전위에 대한 회전속도의 영향이 상대적으로 작을 것이다. 예 측한 바와 같이 Fig. 5에서 회전속도에 대한 부식전위의 변화 $dE_{\text{corr}}/d\log(\omega)$ 는 Ar 분위기의 경우 118 mV로 산소 분위기의 경우 49 mV 보다 크게 변화함을 알 수 있다.

Fig. 6에서 I_{corr} 은 RDE 회전속도의 제곱근($\omega^{1/2}$)에 대하여 선형관계를 보이고 있다. 전류가 Levich 식($I \propto \omega^{1/2}$)을 따르는 것으로 보아 Co의 부식반응은 대류-확산(convective diffusion)에 의존하는 것으로 보인다.^{21,22} 그러나 Fig. 6에서 Ar 분위기에서는 I_{corr} 은 회전속도의 증가에 따라 증가하였으나, 산소 분위기의 경우에 I_{corr} 은 1500 rpm 이상에서 감소하였다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 용액에 산소가 녹아 있거나 전극의 회전속도가 증가하면 환원전류

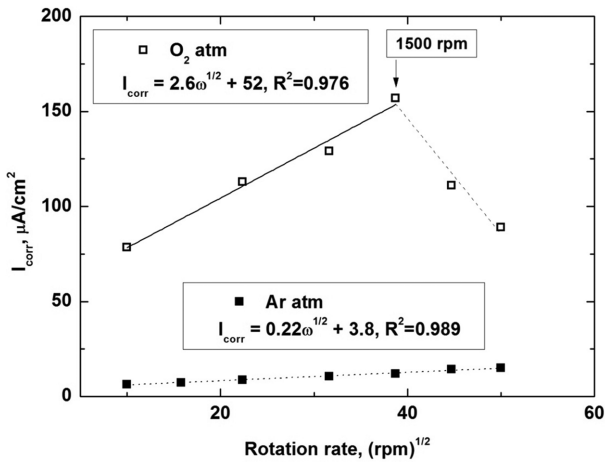


Figure 6. The corrosion current for the different rotation rate of Co-RDE obtained from the data in Fig. 4.

가 증가하여 부식전류도 증가하였다. 그러나 Fig. 4를 보면 산소가 포화된 경우 전극의 회전속도 1500 rpm 까지는 물질이동 속도의 증가에 따라 환원전류가 증가하였지만 1500 rpm 이상에서는 물질이동속도가 전하이동 속도보다 충분히 빨라져서 환원과정이 전하이동 속도의 지배를 받고, 생성된 OH⁻ 이온이 증가하여 전극전위에 의존하는 산화 반응(3)과 반응(5a)의 속도가 증가하여 부동화 속도는 증가하지만 부식속도가 감소하여 Fig. 6에서 보는 바와 같이 1500 rpm 이상에서는 부식전류가 감소하는 것으로 보인다.

Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)-Potential의 영향

Ar 분위기에서 Co 전극의 산화반응을 부식영역(-0.6 V와 -0.42 V), 부동화 피막 형성의 초기단계(0.0 V), 중간단계(0.4 V), 피막이 깨지기 직전 단계(0.7 V)로 구분하여, 각 단계에 대해 -1.0 V에서 60초 동안 환원반응을 시켜 전극의 표면을 조절한 후(pre-conditioning), 해당하는 전위에서 EIS를 적용하였다. EIS 측정은 Co-RDE 전극에 걸어준 전극전위(DC 성분)에 10 mV의 AC 성분을 1 kHz에서 0.1 Hz까지 인가해준 multi-frequency 기법으로 측정하여 Figs. 7, 8, 9에 Nyquist plot으로 나타내었다. Nyquist plot에서 나타나는 반원(semicircle)은 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 인가한 주파수가 낮으며, 고주파에서 x축과 만나는 Z_{real}이 전해질용액의 저항(R_s)이고 저주파에서 x축과 만나는 Z_{real}이 용액의 저항(R_s)과 전하이동 저항(R_{CT})의 합으로 나타난다. Figs. 7-9 처럼 찌그러진 반원(depressed semicircle) 모양으로 나타난 것으로 보아, 전극표면의 전기이중층(electric double layer)에 의한 축전용량(capacitance)을 순수한 capacitance보다는 CPE(constant phase element)로 대치하여 Fig. 10과 같은 등

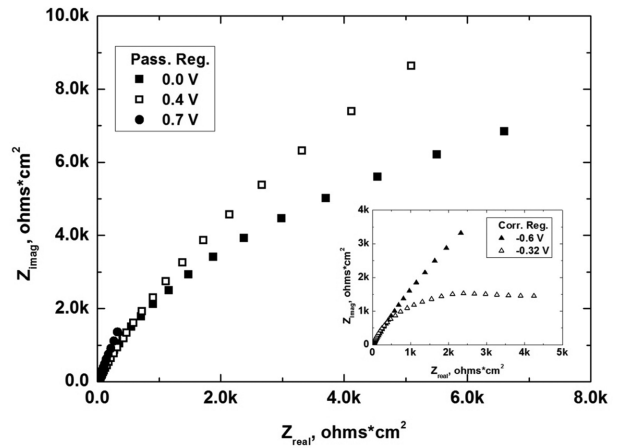


Figure 7. Nyquist plots of Co-RDE measured over the potential range of corrosion (inset) and passivation region.

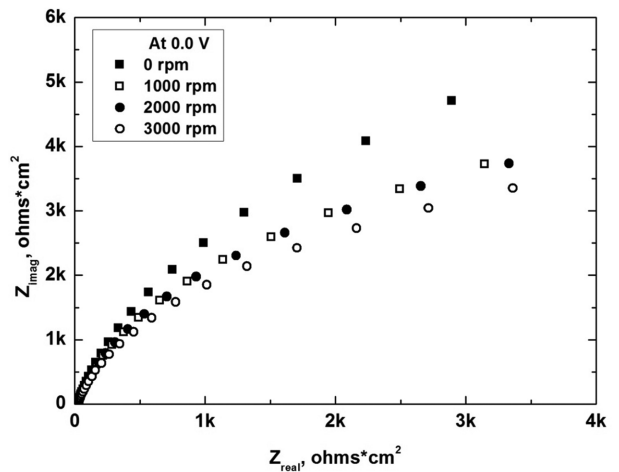


Figure 8. Nyquist plots for the different rotation rate of Co-RDE at 0.0 V.

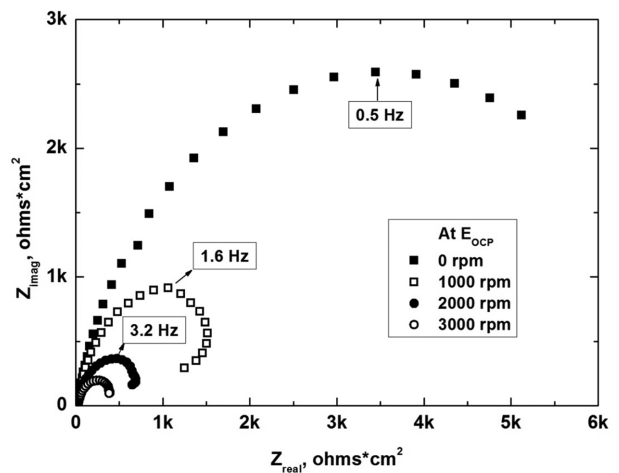


Figure 9. Nyquist plots for the different rotation rate of Co-RDE at E_{ocp}.

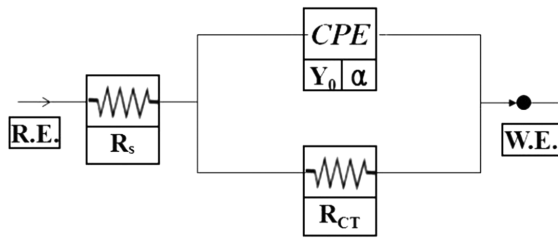


Figure 10. Equivalent circuit used for impedance data analysis for the data shown in Figs. 7–9 [R_s , electrolytic resistance; R_{ct} , charge transfer resistance].

가회로를 가정하고 Gamry 사의 EIS-300과 Echem Analyst software를 이용하여 측정하고 데이터를 분석하였다.

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 비선형최소자승 법으로 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 $\alpha = -1$ 일 때는 inductance, $L = 1/Y_0$ 이다. Bode plot을 본 논문에서 표시하지는 않았지만, CPE 급수(α)는 0.8이상 이었다(Tables 1–3 참조). 따라서 CPE 성분 Y_0 , CPE 급수 α , 및 R_{ct} 로부터 축전용량 (C)을 변환식 $C = \{Y_0 \cdot R_{ct}\} / (1/\alpha) / R_{ct}$ 을 이용하는 software로 C를 계산하였으며 Tables 1–3에 표기하였다.²³ 이 때 C는 전기 이중층(electrical double layer)에 의한 C_{dl} 와 산화피막에 의한 C_f 가 직렬로 연결되어, $1/C = 1/C_{dl} + 1/C_f$ 와 같다. 산화피막이 생성되지 않을 것으로 예상되는 환원영역이나 부식전

위 근처에서는 C_{dl} 뿐이고 산화피막 생성되는 부동화 영역에서는 $C_{dl} > C_f$ 이므로 $C \approx C_f$ 이다.

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. 부식영역에서 전극전위의 값이 증가하면 산화전류가 증가하므로 Table 1에서 R_{ct} 는 17.7 kohms*cm² (–0.6 V)에서 3.33 kohms*cm² (–0.42 V) 감소하는 반면에, 0.0 V 이상에서는 산화피막이 생성되어 전극전위가 증가하여도 R_{ct} 가 증가하였다. 이는 전위의 증가에 따라 산화피막의 두께가 증가하고 조밀한 구조로 변하기 때문에 저항이 증가하여 나타나는 현상일 것이다.⁶

Table 1에 의하면 0.0 V에서 60초간 산화시킨 전극은 산화전의 전극에 비하여 R_{ct} 는 14.3에서 17.1 kohms*cm²로 증가하였으나 C는 140에서 62.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 감소하였다. 이는 초기에 생성될 것으로 예상되는 Co(OH)₂가 60초 동안 성장하여 두꺼워지므로 저항은 증가하고, 산화피막의 두께는 (1/C)에 비례하므로 축전용량은 감소하였음을 보여주는 것이다. 전극전위가 0.4 V인 경우 0.0 V에 비하여 저항은 14.3에서 44.2 kohms*cm²로 증가하고 축전용량은 140에서 105 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 감소하였다. 이는 반응 (5a)와 같이 전자전이 반응에 의하여 생성되는 Co(OH)₂의 성장속도는 (8)식과 같은 전극전위의 함수로 나타나지만 반응 (5b)에 의하여 생성되는 CoO의 성장속도는 전위와 무관한 시간의 함수이다(reaction mechanism 참조). 따라서 산화피막의 조성은 반응시간이 동일할 경우에 동일할 양의 CoO와 전극전위의 증가에 상응하여 증가한 Co(OH)₂로 구성될 것이다. 결과

Table 1. Electrochemical parameters obtained by the equivalent circuit simulation

Parameters	–0.6 V	–0.42 V	0.0 V	0.0 V ^(#)	0.4 V	0.7 V
R_{ct} (kohms*cm ²)	17.7	3.33	14.3	17.1	44.2	210
R_s (ohms*cm ²)	16.6	17.5	22.9	19.5	16.4	19.1
Y_0 ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$)	188	46.2	130	61.8	77.4	619
C_{dl} , or C_f ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	294	31.7	140	62.5	105	158
α	0.728	0.834	0.891	0.835	0.799	0.838
χ^2	0.0002	0.002	0.018	0.0002	0.013	0.005

^(#)The electrode has been oxidized at 0.0 V during 60s.

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)	14.0	8.60	8.37	7.38
R_s (ohm*cm ²)	22.8	23.4	24.3	23.3
Y_0 ($\mu\text{S} \cdot \text{s}^\alpha / \text{cm}^2$)	128	130	128	129
C_f ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	137	132	129	128
A	0.895	0.902	0.904	0.888
χ^2	0.001	0.007	0.0001	0.0001

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

Parameters	0 rpm	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm
R_{ct} (kohm*cm ²)	6.47	2.41	0.954	0.505
R_s (ohm*cm ²)	22.8	22.5	24.3	23.3
Y_0 ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^{\alpha}/\text{cm}^2$)	50.8	60.7	77.4	96.8
C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	42.0	44.7	50.8	58.0
A	0.853	0.863	0.861	0.855
χ^2	0.001	0.0004	0.0002	0.0003

적으로 전극전위의 증가는 산화피막의 두께를 증가시키므로 R_{ct} 는 증가하고 C는 감소할 것이다. Fig. 3에서 0.6 V 부근의 작은 산화 봉우리는 반응 (6a)와 (6b)에 따라 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 나 Co_2O_3 이 생성되는 것으로 보이며, 0.7 V 부근의 불안정한 전류와 저항과 축전용량이 증가하는 것은 산화피막의 파괴(fitting)가 일어나기 시작하는 현상일 것이다.

Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)-Rotation Rate의 영향

산화피막이 형성될 것으로 보이는 전위(0.0 V)와 부식전위에서, 전극의 회전 속도에 따른 EIS를 측정하여 Fig. 8과 9에 나타내었다. 아울러서 Fig. 10의 등가회로를 적용한 전기화학적 인자는 각각 Table 2와 3에 요약하였다. Table 2와 3에서 보는 바와 같이 용액의 저항(R_s)은 $23.3 \pm 0.6 \text{ ohms}\cdot\text{cm}^2$ 로 전극의 회전속도와는 무관하게 거의 일정한 값을 유지하고 있었다.

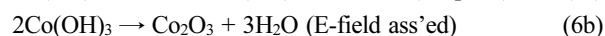
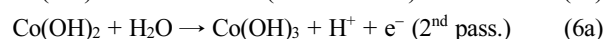
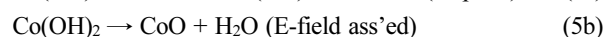
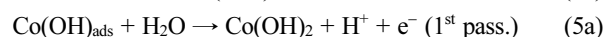
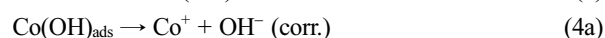
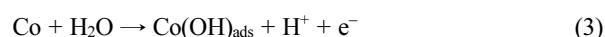
Fig. 8과 Table 2에 의하면 산화피막($\text{Co}(\text{OH})_2$, 혹은 CoO 로 추정)이 형성되는 전위(0.0 V)에서 Co-RDE의 회전속도의 증가에 따라 측정된 R_{ct} 와 Y_0 값은 의미 있는 변화가 관찰되지 않았다. R_{ct} 의 변화는 단순한 확산에만 의존하는 0 rpm의 경우($14.0 \text{ kohms}\cdot\text{cm}^2$)보다 대류확산(convective diffusion)이 일어나는 1000–3000 rpm에서는 $7.38 \text{ kohms}\cdot\text{cm}^2$ 로 약 50%까지 감소하였으나, 이는 반응속도가 증가하기 때문일 것이다. 반면에 C_f 성분은 $137 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 에서 $128 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 까지 상대적으로 작은 감소량을 보이고 있으며, 이는 생성된 산화피막의 두께(δ)가 C_f 의 역수에 비례($\delta \propto 1/C_f$)하므로 산화피막의 두께가 두꺼워 짐을 의미한다. 회전속도가 증가하면 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 탈수(dehydration)되어 더 조밀한 구조인 CoO 로 바뀌는 반응속도가 증가하기 때문일 것이다(reaction mechanism 참조).

부식전위($E_{\text{corr}} \approx E_{\text{ocp}}$)에서 측정된 Nyquist plot인 Fig. 9와 Table 3에서 R_{ct} 는 0 rpm의 경우($6.47 \text{ kohms}\cdot\text{cm}^2$) 보다 3000 rpm에서는 $0.505 \text{ kohms}\cdot\text{cm}^2$ 로 크게(약 1/13) 감소하였다. Fig. 9에서 한 개의 RC 고리(시간상수(time constant), capacitive loop)를 보이며, 회전속도가 증가할수록 C_{dl} 는 약간 증가하였으나 R_{ct} 가 크게 감소하여 시간상수($\tau = R_{ct}C_{dl}$)는 감소하

였다. 시간상수는 $\tau = R_{ct}C_{dl} = 1/2\pi f$ 이므로 반원의 꼭지점 주파수 f_{max} 는 커지며 반응속도상수(k)는 $1/\tau$, 또는 f_{max} 에 비례하므로 —즉, $k[1/\text{sec}] \propto (1/\tau)$, $[1/\text{sec}] \propto f$, $[1/\text{sec}]$ —반응속도가 빨라짐을 의미한다. 부식 생성물, $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ 은 회전속도가 증가하면 전극표면에서 떨어져 나가는 물질이동속도가 증가하므로 반응속도는 증가할 것이다. 또한 Fig. 9에서 회전속도가 증가함에 따라 낮은 주파수에서 약한 인덕턴스 고리(inductance loop)가 나타나고 있다. 이는 금속의 용해반응에서 중간물질이 금속 표면에 흡착되어 반응속도를 결정하는 경우에 나타나는 현상이라고 보고 된 바 있다.^{25–27}

Reaction Mechanism-Anodic Dissolution

Fig. 3 Ar 분위기의 경우에 Co가 녹아 나오는 영역에서 Tafel 기울기가 116 mV인 것으로 미루어 속도결정단계는 1-전자 이동 반응일 것이다. Fig. 9의 EIS 결과는 흡착-탈착 과정이 반응속도에 영향을 줄 것으로 보인다. 용액은 중성 또는 약한 염기성이므로 H^+ 이온 보다 OH^- 이온과 H_2O 분자가 전극반응에 포함될 것으로 기대된다. 따라서 Co 전극 표면에서 일어나는 반응들은 반응식(3)과 같이 흡착된 중간물질 ($\text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$)를 거쳐 부식(반응 4a와 4b) 또는 부동화(반응 5a와 5b)과정이 일어날 것이므로 다음과 같은 반응구조를 가정하였다.



반응식(3)에 의하여 중간물질, $\text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 가 생성된 후, 부식과정 반응(4a)와 부동화 과정 반응(5a)가 서로 경쟁적으로 일어난다. 반응 (5a)는 (4a)보다 전극전위에 대한 의존성이 크므로 첫 번째 산화피크보다 음의 전위영역에서는(부식이 잘 일어나는 영역) 반응(4a)가, 양의 전위에서는(부동화 영역) 반응(5a)가 지배적으로 일어날 것이다. 부식

이 잘 일어나는 활성화 영역(active zone)에서의 반응속도는 반응식 (3), (4a), (4b)에 의하여 결정될 것이며, 낮은 전류 밀도 — 즉, 흡착물질의 coverage가 낮은 — 영역에서는 반응식 (3)이 속도결정단계일 것이다. 따라서 측정되는 전류 밀도(I_{diss})는 (7)식이 된다.

전극전위가 양의 방향으로 이동하여 부동화 현상이 일어나는 영역에서는 반응식 (3)의 속도가 빨라져서 흡착물질의 coverage가 1에 접근할 것이다. 따라서 부동화 영역에서는 반응식 (3)이 빠른 평형을 유지하고 반응식(5a)가 속도결정단계가 되어 측정되는 전류밀도(I_{film})는 (8)식과 같이 된다.

$$I_{diss} = Fk_1 \exp\{\alpha_3 FE/RT\} \quad (7)$$

$$I_{film} = F(k_3 k_{5a}/k_{-3})\{1/(H^+)\} \exp\{(1+\alpha_3)(FE/RT)\} \quad (8)$$

여기서 α_3 과 α_5 는 반응 (3)과 (5a)의 전이계수(또는 대칭 인자); k_3 , k_{-3} , k_{5a} 는 반응 (3)의 정방향, 역방향, (5a)의 속도 상수; R은 기체상수; F는 Faraday 상수; T는 절대온도; E는 전극전위이다. 앞에서 언급한 것처럼 α_3 과 α_5 를 각각 1/2이라 하면, (7)식에 의한 Tafel 기울기는 $2.303RT/\alpha_3 F$ 이므로, 상온에서 118 mV이다. 실험치 116 mV는 오차범위 안에서 계산 값에 접근하고 있다.

Reaction Mechanism-Cathodic Reaction and Corrosion Potential

Fig. 3에서 산화 및 환원반응의 Tafel 선이 만나는 점의 전위는 부식전위, 전류는 부식전류이다. 앞에서 논의한 산화에 의한 Co의 용해반응구조도 중요하지만, Co 전극에서 수소가 발생하는 환원반응의 구조도 중요하다. 이미 보고된^{28,29} 철족 금속에서 수소가 발생하는 반응구조와 본 연구에서 측정한 Tafel slope (113 mV)로부터 (9)식과 (10)식처럼 slow discharge-fast electrochemical desorption 반응 구조를 제안할 수 있다.



$$I_{cath} = Fk_{10}(H^+) \exp\{-\alpha_c FE/RT\} \quad (11)$$

$$E_{corr} = \{RT/F(\alpha_3 + \alpha_c)\} \ln(H^+) + \text{const.} \quad (12)$$

반응식 (9)가 속도결정단계이므로 측정되는 전류밀도 (I_{cath})은 (11)식과 같다. (11)식의 양변에 대수를 취하여 정리하면 Tafel slope는 $-2.303RT/\alpha_c$ 이므로 α_c 를 1/2로 보면 측정값 -113 mV는 계산값 118 mV에 근접하고 있다. 부식 전위($E = E_{corr}$)에서는 (7)식 I_{diss} 과 (11)식 I_{cath} 이 같은 경우이다. 따라서 (12)식이 얻어지고 이 식으로부터 부식전위의 pH 의존성은 $dE_{corr}/dpH = -59$ mV이다. 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 실험값 -59 mV와 잘 일치하고 있다.

결론

Borate 완충용액에서 Co-RDE 전극의 회전속도와 완충 용액에 녹아 있는 O_2 가 Co의 부식에 미치는 영향을 조사하였다. 전극의 회전속도가 증가하면 부식전위는 양의 방향으로 이동하였으며 부식전류가 Levich식을 따르는 것으로 보아 부식반응 속도는 대류-확산에 의존함을 알 수 있었다. EIS에 의하면 전극 표면에 OH⁻의 흡착-탈착 과정이 Co의 부식과 부동화에 영향을 미치고 있으며, 산화피막은 $Co(OH)_2$, CoO , Co_2O_3 로 구성된 것으로 보인다.

Acknowledgments. 본 연구는 2014년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

- Byers, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, 1718.
- Heusler, K. E. *Corros. Sci.* **1965**, *6*, 183.
- Sazou, D.; Pagitsas, M. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 171.
- Badawy, W. A.; Al-Kharafi, F. M.; Al-Ajimi, J. R. *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 693.
- Behl, W. K.; Toni, J. E. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *31*, 63.
- Chon, J.-K.; Paik, W. *J. Korean Chem. Soc.* **1974**, *18*, 391.
- Burnstein, G. T.; Davies, D. H. *Corros. Sci.* **1980**, *20*, 989.
- Foelske, A.; Strehblow, H. H. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *29*, 548.
- Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria* (English Ed. by J. A. Franklin), Nat. Assoc. Corr. Eng.: Houston, 1974; pp 322–329.
- Schuberta, N.; Schneiderb, M.; Michealisa, A. *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 748.
- Metikos-Hukovic, M.; Balic, R. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 3570.
- Davis, J. R. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*; ASM International, Materials Park: OH, 2000; p 442.
- Koch, G. H.; Brongers, M. P. H.; Thomson, N. G.; Virmani, Y. P.; Payer, J. H. *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*; Report No. FHWA-RD-01-156, CC Technologies Laboratories, Inc./NACE International: Dublin, OH/Houston, TX, 2001; p 773.
- Osaka, T. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3311.
- Contu, F.; Elsner, B.; Behnei, H. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1863.
- Pontinha, M.; Faty, S.; Walls, H. G.; Ferreira, M. G. S.; Da Cunha Belo, M. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2971.
- Gallant, D.; Simard, S. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1810.
- Gallant, D.; Pezolet, M.; Jacques, A.; Simard, S. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2547.
- Gallant, D.; Pezolet, M.; Simard, S. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4927.
- Kim, Y.; Chon, J.-K. *J. Korean Chem. Soc.* **2007**, *51*, 479.

21. Real, S. G.; Ribotta, S. B.; Arvia, A. J. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 463.
 22. Calderon, J. A.; Barcia, O. E.; Mattos, O. R. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2101.
 23. Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Korean Electrochem. Soc.* **2007**, *10*, 14.
 24. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods*, 2nd ed.; John-Wiley: New York, 2001; p 341.
 25. Orazem, M. E.; Shulka, P.; Membrino, M. A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2027.
 26. Heusler, K. E. *Corros. Sci.* **1966**, *6*, 183.
 27. Epelboin, I.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Takenouti, H. *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 913.
 28. Gimenez-Romero, D.; Garcia-Jareno, J. J.; Vincente, F. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 722.
 29. Gimenez-Romero, D.; Garcia-Jareno, J. J.; Vincente, F. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *572*, 235.
 30. Bard, A. J. Ed. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. IX(A); Marcel Dekker: New York, 1982; Chapter IXa-3.
 31. Bockris, J. O'M. Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1993; Chapter 3.
-