

Borate 완충용액에서 알루미늄의 산화피막의 생성과정과 전기적 성질에 대한 대기의 영향

김연규

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2015. 10. 15; 게재확정 2016. 5. 9)

Atmospheric Effects on Growth Kinetics and Electronic Properties of Passive Film of Aluminum in Borate Buffer Solution

Younkyoo Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin-si, Gyeonggi-do, Kyunggi-Do, 17035, Korea. E-mail: kimyk@hufs.ac.kr
(Received October 15, 2015; Accepted May 9, 2016)

요 약. Borate 완충용액에서 Al의 부식과 부동화에 관하여 변전위법, 대 시간 전류법 그리고 다중 주파수 전기화학적 임피던스 측정법으로 조사하였다. 공기 또는 산소의 영향은 환원과정에 영향을 주었지만 산화반응에는 영향을 미치지 못 하는 것으로 보인다. 부동화 영역에서 생성되는 피막의 전기적 성질은 Mott-Schottky 식이 적용되는 n-type 반도체 성질을 보였다. 낮은 전극전위에서 생성되는 Al의 산화피막은 Al(OH)₃로 충분한 부동화 효과를 보이지 못하나, 전극전위가 증가하면서 Al₂O₃로 변화하였다. Al₂O₃ 피막은 “전기장에 의한-이온의 이동” 과정에 의하여 성장하는 것으로 보인다.

주제어: 알루미늄, 산화피막, 대수함수 성장속도식, Mott-Schottky식, n-형 반도체

ABSTRACT. In a borate buffer solution, the growth kinetics and the electronic properties of passive film on aluminum were investigated, using the potentiodynamic method, chronoamperometry, and multi-frequency electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion of aluminum was heavily influenced by the degree of oxygen concentration because of the increasing reduction current. The oxide film formed during the passivation process of aluminum has showed the electronic properties of n-type semiconductor, which follow from the Mott-Schottky equation. It was found out that the passive film (Al(OH)₃) of Al formed in the low electrode potential changes to Al₂O₃ while the electrode potential increases. The growth kinetics data as measured by chronoamperometry suggests a mechanism in which the growth of the film of Al₂O₃ is determined by field-assisted transport of ions through the film.

Key words: Aluminum, Oxidation-film, Logarithmic rate law, Mott-Schottky, n-type semiconductor

서 론

알루미늄(Al)은 자발적으로 산화(anodization)하거나 또는 인위적 산화를 시키면 부착력(adhesive force)이 좋은 얇은 산화물(Al₂O₃ 또는 Al(OH)₃) 피막을 형성하여 알루미늄 매질을 보호하므로 부식 성이 낮은 것으로 알려져 있다.¹⁻⁶ 부식 성이 낮은 알루미늄은 열 전도도, 전기 전도도가 좋고 가공성이 뛰어나 항공기, 자동차, 전자, 건축산업에 광범위하게 활용되고 있다. 이와 같이 알루미늄 산화물의 뛰어난 부식억제력에도 불구하고 대기상에 노출되어 있는 염화이온(Cl⁻) 매질(chloride media)에서는 국부적 부식(localized corrosion)이 일어나 부동화 막을 깨트리는 공식(pitting)이 일어난다. 따라서 Cl⁻ 매질에서 알루미늄의 부식과 부식

억제에 관한 전기화학적 연구가 널리 진행되고 있다.⁶⁻¹⁰

일반적인 부식 억제제(corrosion inhibitor)는 크롬산염(chromate), 몰리브덴산염(molybdate), 텅스텐산염(tungstate)과 같은 무기산 염, 산소, 황, 질소를 포함하는 극성 유기 분자, 또는 π-전자를 갖는 유기분자들이 있으며, 이러한 물질들의 흡착이 부식 억제의 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{6,9,11} 특히 Al의 표면을 크롬산염(chromate)으로 약 10초 동안만 처리하여도 좋은 부식 억제효과가 나타나는 것으로 보고되고 있다.¹² 그러나 Cr의 독성 때문에 희토류 원소의 염(rare earth salt)으로 대체하는 연구가 많이 진행되었으며, 희토류 원소의 염은 알루미늄의 환원과정에 작용하여 부식을 억제하는 것으로 보고되고 있다.¹³⁻¹⁵ 또한 Al이 산화되어 Al₂O₃의 산화피막이 형성되는 반응구조와 이

피막의 전기적 성질에 관한 연구도 진행되고 있다.^{16, 21}

본 연구에서는 borate 완충용액에서 알루미늄의 부식과 부동화 반응에 대기 또는 산소가 미치는 영향을 조사하였다. 아울러서 산소가 녹아 있는 수용액에서 알루미늄의 산화 피막이 성장하는 과정(growth kinetics)과 이 피막의 전기적 성장에 대하여 연구하였다.

실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 EuroCell System을 기준전극 과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하여 수행하였다. 동일 회사가 제공한 DC105(Corrosion Techniques) software와 EIS300(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 포함한 Echem Analyst software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.999%, 직경 3.0 mm인 Al-rod를 실연성 epoxy 수지로 원판 형 알루미늄(Al-DISK)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다.

공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정은 Ar을 15분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 수행하였으며, 산소 또는 공기가 포화된 용액은 산소 또는 공기를 15분간 purging한 후 산소 또는 공기 분위기에서 수행하였다. 본 실험에 사용한 시약은 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약으로 borate 완충용액의 pH는 8.90 이었다. 매 번 측정 전에 No. 2000의 연마지(emery paper)로 Al-DISK 전극의 표면을 연마한 후 증류수로 씻은 Al 전극을 -1.8 V에서 120초 동안 사전 환원 시킨 후 30초의 평형 시간을 둔 다음에 측정하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (Pd) – 산소의 영향

Ar, 공기 그리고 산소 분위기의 borate 완충용액에서 Al 전극을 사전 환원(pre-reduction, -1.8 V에서 120초 동안)시킨 경우와 환원시키지 않은 경우의 Pd 곡선과 이 곡선으로부터 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1, 2에 나타내었다. Al은 공기 중에 노출되면 반응식 (1)과 (2)에 따라 곧바로 4~10 nm 정도의 산화피막을 생성하고 이 산화피막이 수용액과 접하면 Al/Al₂O₃/Al(OH)₃/Electrolyte의 경계 면이 생성되어 순수한 Al의 평형전위는 측정하기가 어렵다.^{22(a)}

그러므로 산화반응에 따른 Tafel 영역(E와 log*i*가 비례하는 영역)이 분별하지 않아 환원반응의 Tafel 기울기를 이용하여 부식전위를 산출하는 것으로 알려져 있다.^{22(b)} Fig. 1과 2에서 산화영역의 Pd 곡선은 부식이 일어나는 즉시 부동화가 일어나는 현상을 보이고 있다. 이는 환원반응 (6)과 (7)이 일어나는 동안 생성된 OH⁻ 이온이 전극 표면에 흡착되어 부식영역에서는 부동화 반응 (4)가 부식반응 (3)보다 더 빠르게 일어나며, 전위가 증가하여 부동화 영역이 되면 부식반응 (3)이 부동화 반응 (4)보다 더 빠르게 진행되어 반응 (4)가 속도결정단계가 된 것이다. XPS(X-ray photoelectron spectrometry)기법으로 borate 완충용액에서 생성된 10 nm 두께의 알루미늄 산화피막을 분석한 결과 산화피막은 Al₂O₃(64%), Al(OH)₃(27%), Al(9%)로 구성된 것으로 보고 되었다.²³ 이는 전해질 용액에서 반응(3), (4), (5)가 연속적으로 일어나는 산화현상과도 일치하고 있다. 이렇게 Al이 쉽게 얇은 산화물(Al₂O₃)막을 형성한다면, Al 전극을 환원시키지 않고 측정할 Pd 곡선이 Al/Al-oxide전극의 Pd인 반면, 환원시킨 후에 측정할 Pd는 순수한 Al전극의 Pd곡선일 것이다.

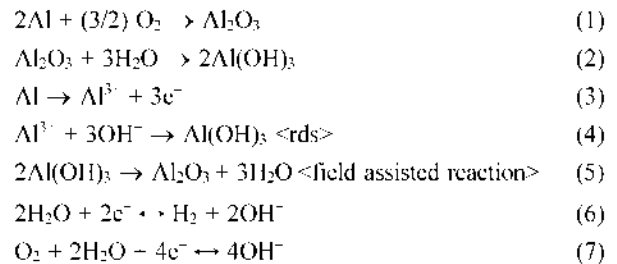


Fig. 1에서 보는 바와 같이 Ar 분위기에서 측정할 Al전극의 부식전위(-1.40 V)가 Al/Al-oxide 전극의 부식전위(-1.37 V)보다 약 30 mV 낮고, Al전극에서의 부식전류 12 μA/cm²가

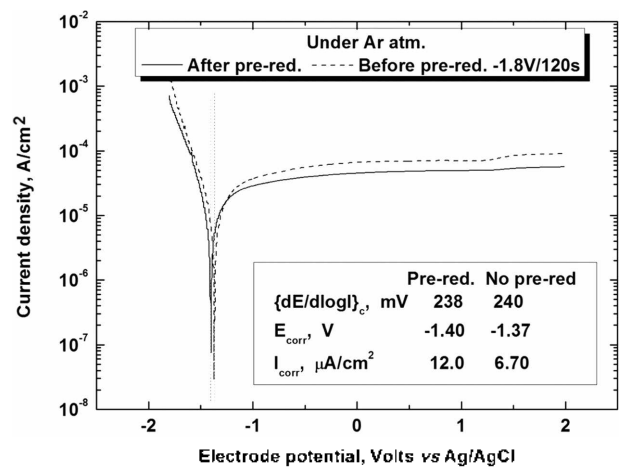


Figure 1. Potentiodynamic polarization curves of aluminum measured in the deaerated borate buffer solution (pH = 8.90).

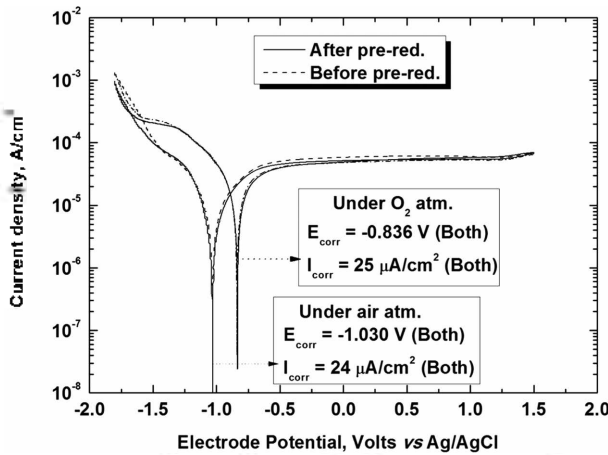


Figure 2. Potentiodynamic polarization curves of aluminum measured in the aerated and oxygenated borate buffer solution (pH = 8.90).

Al/Al-oxide전극에서는 $6.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 감소되었다. 이는 Al이 공기 중에 노출되면 앞에서 언급한 산화피막이 생성되며^{22(a)}, 사전 환원 조건(pre-reduction, -1.8 V에서 120초 동안)에서 Al-oxide는 Al으로 환원 되는 것으로 보인다. 따라서 Al전극이 Al/Al-oxide 전극보다 산화되기 쉬워 부식전위는 약간 음의 값으로 이동하고 부식전류는 더 크게 측정되었을 것이다. Fig. 1에 나타내지는 않았지만 전극전위를 5.0 V까지 증가시켜도 부동화 현상을 유지하였다.

Fig. 2는 공기 분위기와 산소 분위기에서 측정한 Pd curve이미 그림에서 보는 바와 같이 Pd curve는 사전 환원 반응과 무관하게 부식전위와 부식전류가 측정오차 범위 안에서 동일하였다. 이는 Ar 분위기의 경우 사전 환원 조건(-1.8 V에서 120초 동안)에서 Al-oxide는 Al으로 환원되지만, 용액에 공기나 산소가 포화되어 있으면 곧 바로 Al_2O_3 나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 되어 부식전위와 부식전류가 차이가 없는 것으로 보인다. 공기와 산소 분위기에서 부식전위는 Ar 분위기의 경우보다 양의 값이 측정되었으며 부식전류 역시 크게 증가하였다. 이는 Ar 분위기에서 일어나는 환원반응은 반응(6)과 같이 불이 분해하는 반응일 것이나, 공기나 산소분위기에서는 반응(7)과 같은 산소의 환원반응이 추가되어 환원영역에서 더 큰 전류가 흐르므로 Ar보다 공기 및 산소 분위기에서 부식전류가 크게 나타난 것으로 보인다.

1.0 V에서 120초 동안 산화시키면 충분히 두꺼운 Al_2O_3 피막이 형성되어 전극의 표면이 Al/ Al_2O_3 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 구성되었을 것으로 가정하여 이 산화 전극의 Pd곡선을 순수한 Al전극의 Pd곡선과 함께 Fig. 3에 나타내었다. 산화전극은 순수한 Al전극의 경우 보다 부식전위는 (-1.40 V에서 -1.27 V로) 0.13 V 양의방향으로 이동하였으며, 부식전류는 ($12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로) 감소하였다. 무정형 Al_2O_3 의

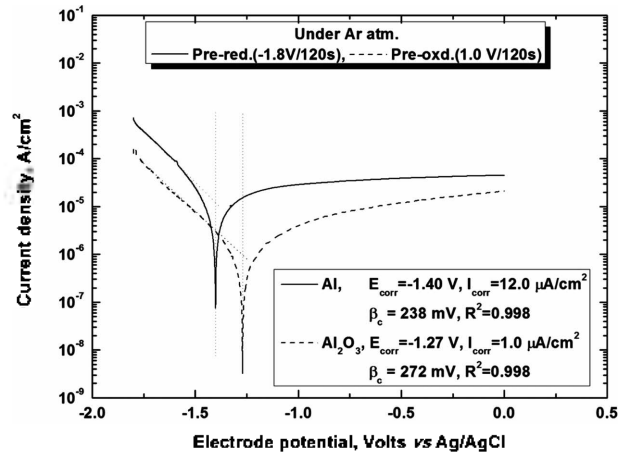


Figure 3. Potentiodynamic polarization curves of aluminum and anodized aluminum in the deaerated borate buffer solution (pH = 8.90).

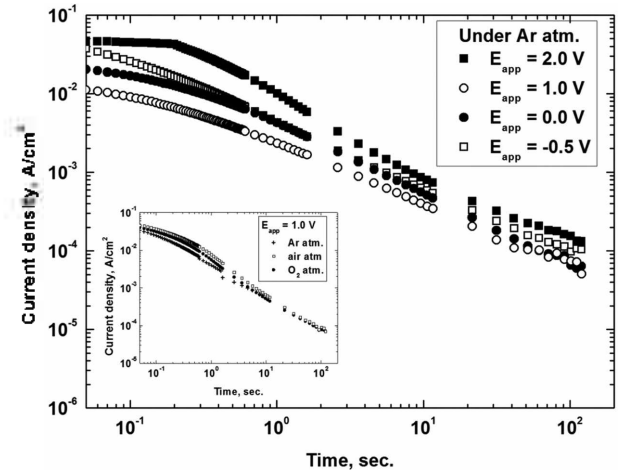


Figure 4. Typical chronoamperometric curves for aluminum with the applied electrode potential in the deaerated, aerated and oxygenated borate buffer solution (in-set).

밀도는 $3.40 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 밀도는 $2.53 \text{ g}/\text{cm}^3$ 으로^{22(a)} 전극의 산화피막에서 밀도가 큰 Al_2O_3 의 구성 비율이 클수록 Fig. 3처럼 부식전류가 감소할 것으로 기대된다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 생성된 Al_2O_3 는 이온의 이동을 막아주는 장벽(barrier layer) 역할을 하여 부식의 억제 효과가 좋으나, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite)는 수용액에서 전극표면에 gel 상태로 존재하여 부식을 억제하는 효과는 크지 않아 산화피막 보다 는 부식생성물로 분류되고 있다.^{22(b)}

Growth Kinetics – Chronoamperometry (CA) and Chronocoulometry (CC)

Fig. 4는 Fig. 1의 Pd 곡선에서 부동화 영역의 전위(-1.0 ~ -2.0 V)를 선택하여 Ar 분위기에서 120초 동안 흐른 전류를 시간에 따라 측정한 전류-시간(CA) 그래프 이다. 공기 또는

산소가 포화된 용액의 경우 1.0 V에서 측정된 CA 그래프를 Fig. 4에 in-set로 나타내었다.

Fig. 4에서 측정된 기울기 $\log(I)/\log(t)$ 는 약 0.2초 미만의 초기 시간대에서는 0에 접근하지만, 1초 이상의 시간대에는 걸어 준 전극전위에 따라 (8)식과 같은 대수함수의 성장 속도 식^{16,21} (logarithmic growth rate equation)에 따르고 있다. (8)식에서 n 는 전류밀도, t 는 시간, C 는 상수, n 은 기울기 즉 $\log(I)/\log(t)$ 로 산화피막의 성장 속도와 관련 있는 인자(parameter)이다.

$$\text{Log}(I) = C - n \log(t) \text{ [or } I = Ct^n \text{]} \quad (8)$$

(8)식에서 성장인자(growth parameter)로 정의하는 n 을 전극전위에 따라 도시하면 Fig. 5와 같다. 0.0 V 이상에서는 Ar, 공기 및 산소 분위기 모두에서 $n=1.0$ 으로 산화전류는 거의 피막 형성에 쓰이는 것으로 볼 수 있다. 그러나 0.0 V 미만의 경우 $n < 1.0$ 으로 산화전류의 일부는 부식반응으로 소비되는 것으로 보인다. 이는 앞에서 언급한 반응(3)과 같은 부식 반응에 이어 반응(4)에 의한 Al(OH)_3 가 생성되고 이어서 전기장의 도움으로 반응(5)에 따라 Al_2O_3 가 생성된다는 반응구조와 일치한다. 따라서 산화피막은 상대적으로 낮은 전위에서는 주로 Al(OH)_3 , 높은 전위에서는 Al_2O_3 로 구성되어 있을 것이다.

Fig. 4에서 일정전위에서 120초 동안 측정된 전류-시간 곡선을 적분하여 얻은 총 전기량을 걸어준 전위에 대하여 도시하여 Fig. 6을 얻었다. Fig. 6에서 총 전기량이 0일 때로 외삽하여 얻은 전극전위는 Ar, 공기, 산소의 경우 각각 -1.33, -0.96, -0.82 V 이었다. 이는 Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있는 각 경우의 부식전위(-1.40, -1.03, -0.84 V) 보다는 약간 양의 전위로 산화 피막, Al_2O_3 가 생성되기 시작하는 전극전위이며 전극전위가 증가할수록 두께가 증가하는

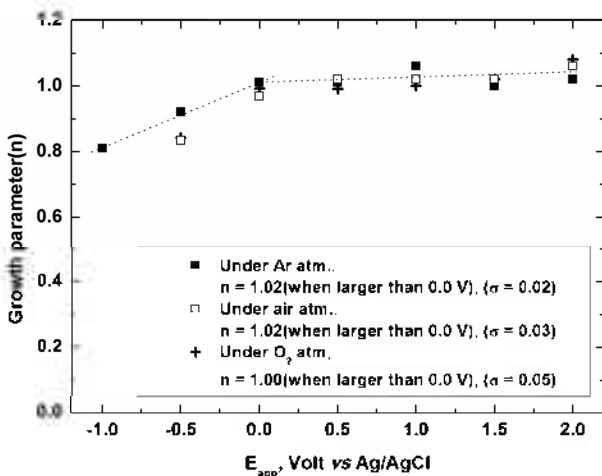


Figure 5. Growth rate parameters for the oxidation of aluminum.

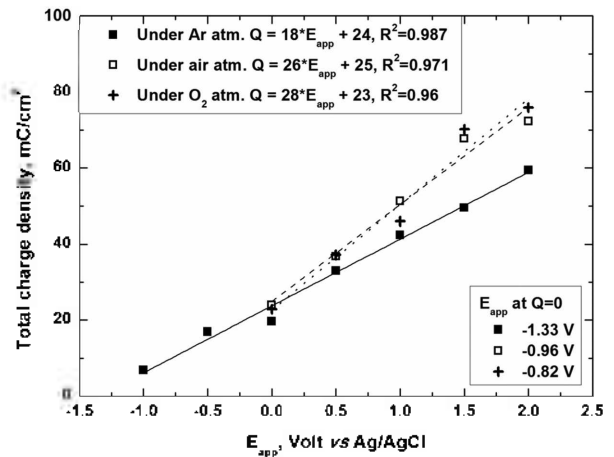


Figure 6. Total charge density for the formation of aluminum-oxide film.

것으로 보인다.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Fig. 1과 Fig. 2의 Pd 곡선을 기준으로 -1.6 V에서 2.0 V 사이에서 일정 전극전위를 걸어준 상태에서 EIS를 측정하여 얻은 대표적인 Nyquist plot을 Fig. 7-9에 나타내었다. EIS 측정은 AI 전극에 걸어준 전극전위(DC 성분)에 10 mV의 AC 성분을 10 kHz에서 0.1 Hz까지 인가해준 multi-frequency 기법으로 측정하였다. 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_p)과 전하이동 저항(R_{ct})의 합으로 나타나며 Fig. 7-9 처럼 찌그러진 반원(depressed semicircle) 모양으로 나타난 것으로 보아, 전극표면의 전기이중 층(electric double layer)에

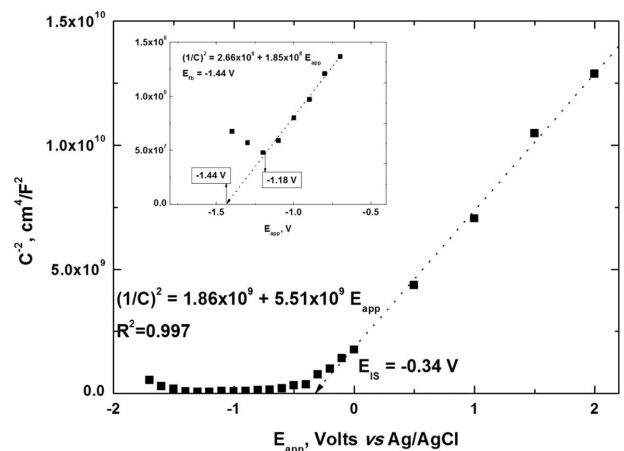


Figure 7. Typical Nyquist plots of aluminum electrode measured over the potential range -1.6 V to -1.2 V.

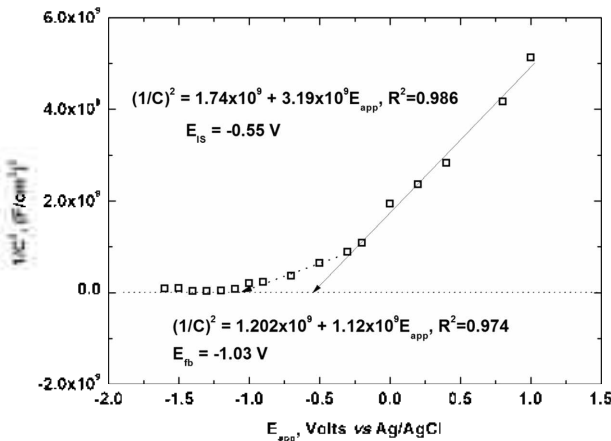


Figure 8. Typical Nyquist plots of aluminum electrode measured over the potential range -1.0 V to -0.5 V.

의한 축전용량(capacitance), C_{dl} 은 순수한 capacitance보다는 CPE(constant phase element)로 대체하여 환원 영역은 Fig. 10(a), 산화영역은 Fig. 10(b)와 같은 등가회로를 가정하고 Gamry 사의 EIS-300 program를 이용하여 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 방법으로 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. $\alpha=1$ 이면 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 경우 inductance, $L=1/Y_0$ 이다. Bode plot을 분석하는데 표시하지는 않았지만, CPE 급수(α)는 0.8 이상이었다.

Fig. 7에서 E_{corr} 보다 낮은 전극전위 -1.6 V의 경우 반응 (6)과 같은 환원반응에 따른 반응이 관측된 것으로 보인다. Fig. 1과 Fig. 2의 Pd-극선에 의하면 -1.6 V에서 측정된 전류가 Ar, 공기, 산소 분위기 순으로 증가한 것으로 보아 전하이동 저항(R_{CT})이 감소하여 막원의 크기가 감소해야 할 것이다. 그러나 공기와 산소 분위기의 경우 반응이 더 커지는 것으로 보아 용액에 녹아있는 산소의 양에 따라 전극이 Al/Al₂O₃로 바뀐 반면에 Ar 분위기에서는 Al 전극을 유지하는 것으로 보인다. 전극전위를 -1.4 V로 증가시키면 Ar의 경우 E_{con} 에 근접하고 공기와 산소의 경우는 반응 (7)과 같은 환원 반응이 일어날 것이다. 따라서 측정된 EIS(Fig. 7의 inset 참조)의 R_{CT} 증가는 Pd-극선에서 보이는 전류의 감소에 대응하는 것이다. -1.2 V의 전극전위에서는 공기와 산소분위기의 경우는 반응 (7)에 의해 환원전류가 증가하여 R_{CT} 의 값이 감소하고 있으며, Ar 분위기에서는 부동화 피막이 형성되어 R_{CT} 가 크게 증가하고 있음을 보여 주고 있다.

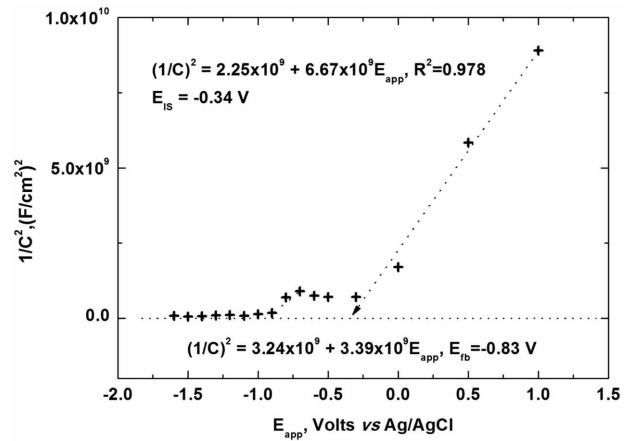


Figure 9. Typical Nyquist plots of aluminum electrode measured over the potential range 0.0 V to 1.0 V.

부식 반응 (3)과 부동화 반응 (4)가 주로 일어나는 산화 영역의 EIS를 Fig. 8에 나타내었다. 걸이준 전극전위가 -1.0 → -0.7 → -0.5 V로 양의 방향으로 증가하면 각 분위기에서 모든 산화전류는 증가하였으나(Fig. 1과 Fig. 2 참조), Fig. 8에서 R_{CT} 는 감소하지 않고 증가하였다. 이는 전위의 증가에 따라 반응 (3)의 속도가 증가하여 전류는 증가하지만 이어서 일어나는 반응 (4)에 의하여 산화피막의 일종인 Al(OH)₃가 생성되어 R_{CT} 가 증가하였기 때문일 것이다.

Fig. 9는 0.0 V 이상의 산화전위에서 측정된 EIS이다. 산화전위가 갈수록 산화피막이 두꺼워지 저항이 커지므로 반응이 크게 나타날 것이나, 낮은 주파수에서 축전용량(capacitance)에 의한 시간상수(time constant, RC)와 반대되는 벡터로 주어지는 인덕턴스(inductance)에 의한 시간상수(time constant, LC)에 의한 반응을 보이고 있다. 아울러서 Fig. 1과 Fig. 2에서 부동화 영역의 산화전류가 —예를 들어 Ar 분위기의 경우 0.0 V에서 46 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ → 2.0 V에서 56 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 — 적지만 증가하였다. 이는 Fig. 10의 등가회로(equivalent circuit)에서 보는 바와 같이 환원반응이 일어날 때와 달리 산화영역에서는 산화피막에 의한 CPE- R_{CT} 의 영향이 나타난 것으로 보인다. 부동화 영역에서 흐르는 전류의 증가는 산화피막의 구멍(pore)을 통한 이온의 이동이나, Al₂O₃ 격자에서 산소의 빈자리(oxygen vacancy)의 이동, 즉 전기이동(migration) 속도는 전위차의 영향을 받기 때문에 보이는 현상일 것이다.²⁵ 결과적으로 Al₂O₃막 안에서 산소의 빈자리가 이동한다면, Al/Al₂O₃ 접합(junction)은 n형 반도체(n-type semiconductor)의 전기적 성질을 보일 것이다.

Capacitance 측정과 Mott-Schottky plot

일반적으로 반도체와 전해질 용액 사이의 축전용량은 금속과 반도체 사이의 Schottky junction과 유사하게 (9)식과

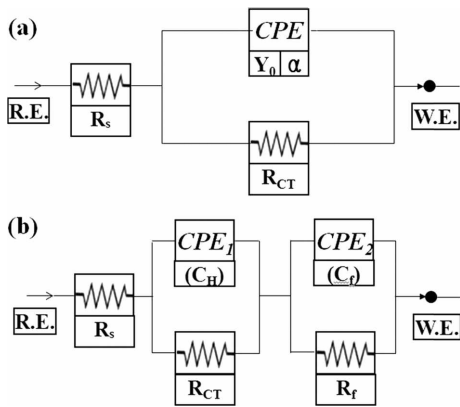


Figure 10. Equivalent circuits used for impedance data analysis under passivation region.

같은 Mott-Schottky 방정식을 사용하여 구한다.²⁶⁻³¹ Fig. 10(b)에서 직렬로 연결된 경우 총 축전용량(C)는 $(1/C) = (1/C_1) + (1/C_2)$ 이나, Helmholtz double layer의 capacitance(C_H)는 E_{ocp} (무 전류 전위)에서 나타나는 전극전위의 변화에 무관한 성질이며 산화피막의 공간전하(space charge)에 의한 capacitance (C_s)는 인가한 전위에 의존하므로 $(C^{-2}) \sim (C_s^{-2})$ 으로 간주하여 (9)식을 적용한다.²⁹⁻³²

$$C^{-2} = (2/\epsilon_0 \epsilon_n q N_d) \{ E_{app} - E_{fb} - kT/q \} \quad (9)$$

여기서 N_d 는 전하 운반체의 농도, ϵ_n 은 반도체의 유전상수 (dielectric constant), ϵ_0 는 진공의 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 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/deg.}$), T 는 절대 온도, E_{fb} 는 평활전위(flatband potential)이다. (9)식에서 $d(C^{-2})/d(E_{app}) > 0$ 일 때, $E_{app} > E_{fb}$ 조건을 만족하는 영역에서 n-형 반도체의 특성을 나타낸다.

Fig. 7-9에서 이상적인 반원이 나타나지 않는 것은 전극 표면의 비 균일성(non-homogeneity) 때문에 축전용량의 비이상성(non-ideality)이 나타나 CPE로 표현한 것이며, Gamry사가 제공한 CPE로부터 순수한 축전용량을 계산($C = (Y_0 * R)^{1/\alpha} / R$)하는 software를 이용하였다.³² Ar, 공기, 산소 분위기 각각에서 걸어준 전극전위에 대한 축전용량(C)을 계산하여 (9)식을 도식하면 Fig. 11, 12, 13과 같다. Fig. 11-13에서 $d(C^{-2})/d(E_{app}) > 0$ 인 것으로 보아 Al의 부동화 피막은 n-형 반도체의 전기적 성질을 가지는 것으로 보인다. 다른 연구자들도 유사한 조건에서 n-형 반도체임을 보고한 바 있으나^{19,33,34} 그러나 Fig. 11-13에서 낮은 전극전위와 높은 전극전위에서 각각 다른 기울기의 직선이 보이는 것으로 보아 두 종류의 Schottky junction이 있는 것으로 보인다. 이는 앞에서 논의한 바와 같이 전해질 용액에서 산화된 Al 전극의 상 경계(phase boundary)는 Al/Al₂O₃/Al(OH)₃/Electrolyte

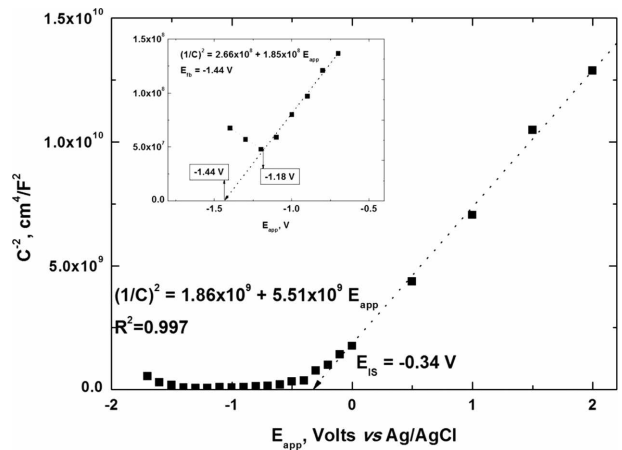


Figure 11. Mott-Schottky plot for aluminum in the deaerated borate buffer solution.

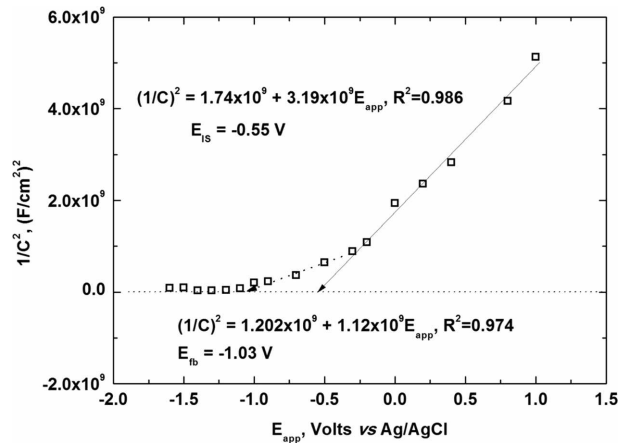


Figure 12. Mott-Schottky plot for aluminum in the aerated borate buffer solution.

로 구성된 것으로 가정하면, Al₂O₃/Al(OH)₃ junction과 Al(OH)₃/Electrolyte junction이 존재할 것이다. 따라서 Fig. 11로부터 Ar 분위기에서 생성된 Al₂O₃/Al(OH)₃ junction의 E_{fb} 는 -0.34 V , Al(OH)₃/Electrolyte junction의 E_{fb} 는 -1.44 V 로 측정된 반면, Fig. 12과 Fig. 13에서 공기 및 산소 분위기에서 생성된 junction에 대하여 각각 -0.55 V – -1.03 V 와 -0.34 V – -0.83 V 이었다.

일반적으로 선택 흡착(specific adsorption)을 일으키는 화학종이 없는 경우의 M/MO/Electrolyte 계에서 측정되는 정류상태(steady-state) 전극전위가 E_{fb} 이며, 이는 E_{pzc} (potential of zero charge, 영-전하 전위)와 대응하고 결과적으로 E_{ocp} , E_{corr} 과도 유사한 값을 갖는다.¹⁹ 그러나 금속의 산화피막이 반도체의 전기적 성질을 갖는 경우에 (9)식으로부터 부식 전위는 $E_{corr} = E_{fb} + kT/q$ 이 된다. kT/q 의 값이 26 mV 이며 이는 E_{corr} 과 E_{fb} 사이의 차이이다.

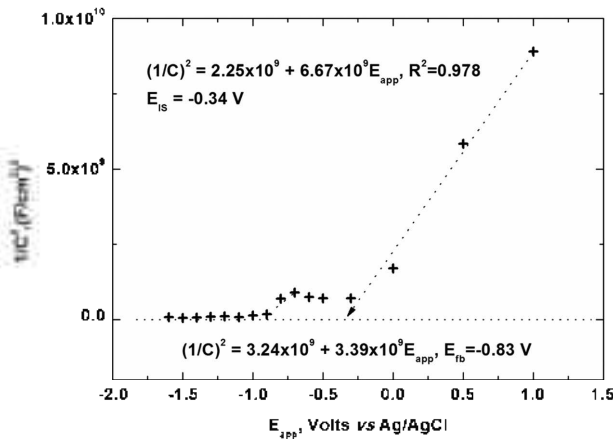


Figure 13. Mott-Schottky plot for aluminum in the oxygenated borate buffer solution.

앞에 서술한 Al/Al₂O₃/Al(OH)₃/Electrolyte 경계 면이 존재하고 Al(OH)₃에서 OH의 빈자리(N_{OH}), Al₂O₃에서 O의 빈자리(N_O)가 존재하여 각각 n-type 반도체의 성질을 갖는다면 Mott-Schottky식 (9)에서 기울기는 (10), (11)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_1 = \{2/\epsilon\epsilon_0q(N_{OH} + N_O)\}, \text{ for } E < E_{is} \quad (10)$$

$$S_2 = \{2/\epsilon\epsilon_0q(N_O)\}, \text{ for } E > E_{is} \quad (11)$$

문헌에 보고된 Al(OH)₃의 ϵ^{35} , 40과 Al₂O₃의 ϵ^{36} , 9.0을 사용하여 (10)식과 (11)식으로부터 계산된 N_{OH}와 N_O의 농도, N_{OH}와 N_O는 Ar 분위기에서 각각 $1.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 공기분위기에서는 $2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $4.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 산소 분위기에서는 $2.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이다.

결론

Al은 대기에서 쉽게 산화되어 Al₂O₃의 피막을 형성하며 수용액에서는 Al/Al₂O₃/Al(OH)₃/electrolyte 경계 면으로 되어 있으나 borate 완충용액에서 pre-reduction을 시킬 경우 Al/electrolyte 경계 면을 유지할 수 있었다. Al의 산화 피막은 전형적인 logarithmic rate law에 따라 먼저 Al(OH)₃가 생성되지만 전기장의 도움으로 탈수반응이 일어나 Al₂O₃로 변함을 알 수 있었다. 0.0 V 이상에서 생성되는 산화 피막은 주로 Al₂O₃로 구성되어 있으며, Al의 산화 피막(Al₂O₃ 또는 Al(OH)₃)은 Mott-Schottky식이 적용되는 n-type 반도체의 성질을 보였다.

Acknowledgments. 이 연구는 2016년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어 졌습니다.

REFERENCES

1. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria*; J. A. Franklin, Ed.; Nat. Assoc. Corr. Eng.: Houston, 1974; p 168-176.
2. Bockris, J.O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry: A Molecular level Approach*; Plenum: New York, 1993; p 771.
3. Vargel, C.; Jacques, M.; Schmidt, M. P. "Corrosion of Aluminium", Elsevier, 2004, *Science-Direct Online Ed.* 2007, 113.
4. El-Shtei, A. A.; Abd El-Maksoud, S. A.; Fouda, A. S. *Corros. Sci.*, 2004, 46, 579.
5. Barik, R. C.; Wharton, J. A.; Wood, R. J. K.; Stokes, K. R.; Jones, R. L. *Surf. Coat. Tech.*, 2005, 199, 158.
6. Sherif, E. M.; Park, S.-M. *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 1313.
7. Lee, W.; Pyun, S. *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 1901.
8. Osman, M. M. *Mater. Chem. and Phys.*, 2001, 71, 12.
9. Zhu, D.; van Ooij, W. J. *Corros. Sci.*, 2003, 45, 2177.
10. Abdel-Garber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayady, A. M.; Saadawy, M. *Mater. Chem. and Phys.*, 2006, 98, 291.
11. Rozenfeld, I. L. "Corrosion Inhibitors" (Translated by Ron and Hilary Hardin), McGraw-Hill, New York, 1981.
12. Lunder, O.; Walmsley, J. C.; Mack, P.; Nisancioglu, K. *Corros. Sci.*, 2005, 47, 1604.
13. Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Calvino, J. J.; Marcos, M. J.; Rodriguez-Chacon, M. A. *Corros. Sci.*, 1998, 40, 1803.
14. Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Cano, M. J.; Marcos, M. J. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 189, 162.
15. Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Cano, M. J.; Marcos, M. J. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 238, 278.
16. Kim, J.; Pyun, S. *Electrochim. Acta*, 1995, 40, 1863.
17. Barbucci, A.; Bruzzone, G.; Delucchi, M.; Panniza, M.; Cerisola, G. *Intermetallic*, 2000, 8, 305.
18. Szklarska-Smialowska, Z. *Corros. Sci.*, 2002, 44, 1143.
19. McCafferty, E. *Corros. Sci.*, 2003, 45, 301.
20. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.*, 2009, 53(4), 466.
21. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.*, 2010, 54(4), 380.
22. (a) pp102~105 in Ref.3. (b) pp173~178 in Ref.3. (c) p320 in Ref.3.
23. Chen, D.; Howe, K. J.; Dallman, J.; Letellier, B. C. *Corros. Sci.*, 2008, 50, 1046.
24. Chon, J.-K.; Paik, W. *J. Kor. Chem. Soc.*, 1974, 18, 391.
25. Martin, F. J.; Check, G. T.; O'Grady, W. E.; Natishan, P. M. *Corros. Sci.*, 2005, 47, 3187.
26. Peskov, Y. V. Electric double layer on semiconductor electrode, In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J.O'M., Conway, B. E., Yeager, E., Eds.; Plenum Press: New York, 1980; Vol. 1, Chapt. 6.
27. Bott, A. W. *Current Separations*, 1998, 17, 87.
28. Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim. Acta*, 2002, 48, 69.
29. Boinet, M.; Maximovitch, S.; Dalard, F.; Bouvier, O. *J. Mat. Sci.*, 2003, 38, 4041.

30. Bondarenko, A. S.; Ragoisha, G. A. *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, *9*, 845.
31. Wielant, J.; Goossens, V.; Hausbrand, R.; Terryn, H. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 7617.
32. Hsu, C.; Mansfeld, F. *Corrosion*, **2001**, *57*, 747.
33. Fernandes, J. C. S.; Picciocchi, R.; Belo, M. D. C.; Silva, T.M.; Ferreira, M.G.S.; Fonseca, I.T.E. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 4701.
34. Martin, F. J.; Cheek, G. T.; O'Grady, W. E.; Natishan, P. M. *Corros. Sci.*, **2005**, *47*, 3187.
35. Hiemstra, T.; Yong, H.; Riemsdijk, V. *Langmuir*, **1999**, *15*, 5942.
36. Bessone, J. B.; Salinas, D. R.; Mayer, C. E.; Ebert, M.; Lorenz, W. J. *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*, 2283.
-