Journal of the Korean Chemical Society
2017, *Vol. 61, No. 6*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2017.61.6.320

Borate 완충용액에서 코발트 산화피막의 생성 과정과 전기적 성질

박현성 · 김연규*
한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2017. 5. 17; 게재확정 2017. 9. 22)

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

Hyunsung Park and Younkyoo Kim*
Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 02450, Korea.
[*]*E-mail: kimyk@hufs.ac.kr*
(Received May 17, 2017; Accepted September 22, 2017)

요 약. Borate 완충용액에서 Co의 부동화 피막의 생성과정(growth kinetics)과 부동화 피막의 전기적 성질을 변전위법, 대 시간 전류법 그리고 단일 주파수 전기화학적 임피던스 측정법으로 조사하였다. 불안정 부동화가 일어나는 낮은 전극전위에서 생성되는 Co의 부동화 피막 $Co(OH)_2$와 CoO로 구성되었으며, 전극전위가 증가하면 산화피막의 조성이 Co_3O_4, CoOOH로 변화되었다. 또한 산화피막의 조성은 전극전위와 산화시간에 따라 변하였다. 이 때 생성되는 산화피막은 Mott-Schottky 식이 적용되는 p-형 반도체 성질을 보였다.

주제어: 코발트, 부식, 부동화, p-형 반도체, Mott-Schottky

ABSRTACT. In a borate buffer solution, the growth kinetics and the electronic properties of passive film on cobalt were investigated, using the potentiodynamic method, chronoamperometry, and single-frequency electrochemical impedance spectroscopy. It was found out that the unstable passive film ($Co(OH)_2$) and CoO of Co formed in the low electrode potential changes to Co_3O_4 and CoOOH while the electrode potential increases. And the composition of the passive films was varied against the applied potential and oxidation time. The oxide film formed during the passivation process of cobalt has showed the electronic properties of p-type semiconductor, which follow from the Mott-Schottky equation.

Key words: Cobalt, Corrosion, Passivation, p-Type semiconductor, Mott-Schottky

서 론

Co와 Co-합금은 강도(hardness)와 부식에 대한 내성이 좋아 다른 철족 금속(Fe, Ni)과 함께 산업현장에서 광범위하게 사용되는 중요한 금속으로 부식과 부동화에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. Co는 산성용액에서는 산화피막이 불안정하여 Co^{2+} 이온으로 용해되지만 중성과 염기성 용액에서는 CoO, Co_3O_4와 같은 oxide 또는 $Co(OH)_2$, CoOOH와 같은 hydroxide나 oxyhydroxide 형태의 부동화막을 형성하여 내부의 Co 금속을 보호한다. 따라서 Co의 부동화 피막의 생성과 이 막의 전기화학적 성질에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[1–21]

특히 중성 및 염기성 용액에서 생성되는 Co의 양극 산화피막의 조성에 관하여 타원편광 법(ellipsometry), X-선 광전자 분광 법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 등과 같은 광학적 방법을 이용하여 정량화하는 연구가 광범위하게 진행 되었다. Badawy[6] 등은 전극전위가 증가하면 Co는 $Co(OH)_2$, CoO(OH), Co_3O_4 로 산화된다고 보고하였으며, Foelske[7], Wang[15] 등은 일차적으로 CoO와 $Co(OH)_2$로 구성된 산화피막이 생성되지만 이 피막은 전극전위가 양의 방향으로 이동함에 따라서 Co_2O_3와 Co_3O_4로 구성된 피막으로 변화한다고 보고하였다. 최근에 Schuberta[18] 등은 일차적으로 생성된 CoO와 $Co(OH)_2$는 전극전위가 증가하면 CoO는 Co_3O_4로, $Co(OH)_2$는 $Co(OH)_3$로 변화한다고 보고한 반면에, Qorbani[21] 등은 산화피막의 조성이 $Co(OH)_2$와 CO_3O_4로 구성되었다고 보고하였다.

Co의 산화과정의 차이 – 용액의 조성, pH, 전극전위의 인가 방법 등 – 에 따라 제안된 산화피막은 $Co(OH)_2$, CoO, Co_3O_4, Co_2O_3, $Co(OH)_3$, CoOOH, CoO_2 등으로 다양하지만, 일반적으로 인가한 전극전위에 따라 $Co \rightarrow Co(OH)_2 \rightarrow CoO$

→Co(III) 화합물로 변화하는 것은 공통된 의견이다.[15,18–21]

본 연구에서는 약한 염기성 붕산 염 완충용액에서 Co의 산화피막이 생성되는 과정을 변 전위 측정 (Potentiodynamic measurement, Pd), 대 시간 전류법 (chronoamperometry, CA)과 대 시간 전하법 (chronocoulometry, CC)을 이용하여 조사하였으며, 이 때 생성된 산화 피막의 조성이 전극전위와 산화반응 시간에 따라 변화하는 경향을 조사하였다. 산화피막의 조성과 두께에 따른 전기적 특성을 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)로 측정 분석하였다. 일반적으로 많은 연구자들이 적용하는 단일 주파수 측정법을 사용하여 분석하였으며 주파수의 영향도 조사하였다.

실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 EuroCell System을 이용하였으며, 측정한 데이터는 동일 사가 제공한 Gamry Echem Analyst software를 사용하여 분석하였다. 이때 사용한 전해 용기(cell)는 기준전극과 보조전극을 각 각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하였다.

작업전극(WE)은 Good Fellow사의 순도 99.9%, 직경 3.0 mm인 Co 막대를 절연성 epoxy 수지로 가공하여 원판형 Co (Co-DISK)전극을 만들어 사용하였으며, 매 번 측정 전에 No. 2000의 SiC 연마 지(emery paper)로 Co 전극의 표면을 연마한 후 증류수로 씻어 사용하였다. 보조전극은 백금선 (Pt-wire)을, 기준전극은 포화 카로멜 전극(SCE)을 사용하였다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 SCE 기준 전극에 대한 값이다. 모든 실험은 0.5 M 붕산(H_3BO_3) 수용액에 0.5 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 조절한 완충용액에서, 아르곤(Ar)을 15분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 수행하였다.

Mott-Schottky 측정을 위한 단일 주파수(single-frequency) 기법은 산화피막을 생성한 전극전위로부터 음의 방향으로 25 mV/sec로 전위를 주사하였으며 이 때 진폭 10 mV의 일정한 주파수의 교류성분을 인가하였다.

결과 및 고찰

변 전위 측정(Potentiodynamic(Pd) Measurements)과 순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry, CV)

pH 9.51인 borate 완충용액에서 측정한 대표적인 Pd-곡선(logI vs E)과 linear polarization(Lp) 곡선(I vs E)에서 구한 전기화학적 인자들을 *Fig*. 1에 나타내었다. 산화와 환원 반응의 Tafel 선이 만나는 점으로부터 부식전위(E_{corr} = –0.703 V)와 부식전류(I_{corr} = 1.6 μA/cm^2)를, Lp-곡선의 봉우리 전위로부터 산화 봉우리 전위(E_{p1} = –0.429 V, E_{p2} = 0.603 V)를 그리고 Lp-곡선에서 부동화가 깨지는 1.0 V 부근의 전류 접선과 Lp-곡선에서 부동화 영역의 바닥전류가 만나는 점으로부터 부동화 막이 깨지는 전위(E_b = 0.82 V)를 얻었다.

–0.3 V(E_{w1})과 0.3 V(E_{w2}) 부근에서 문턱((threshold)처럼 보이는 약한 전류의 증가를 관찰하기 위하여 전극전위의 주사 속도(scan rate)에 따른 CV-곡선을 측정하여 *Fig*. 2에 나타내었다. *Fig*. 2에 보이는 E_{w1} 부근의 약한 전류의 증가는 *Fig*. 1 처럼 매우 느린 주사 속도(1 mV/sec)에서는 첫 번째 산화봉우리에 가려 보이지 안았지만, 주사속도가 증가함에 따라 전류가 증가 하였으나 정량화할 수는 없었다. E_{w2} 부근의 낮은 산화 봉우리도 유사하였다. 그러나 이 봉우리들의 전위가 주사속도의 증가에 따라 변화하는 정도는

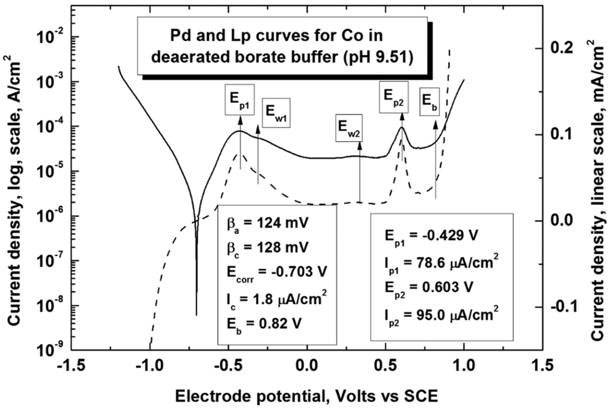

***Figure* 1.** Typical linear and potentiodynamic polarization curve for cobalt in borate buffer solution (pH 9.51, scan rate 1 mV/sec) under Ar atmosphere.

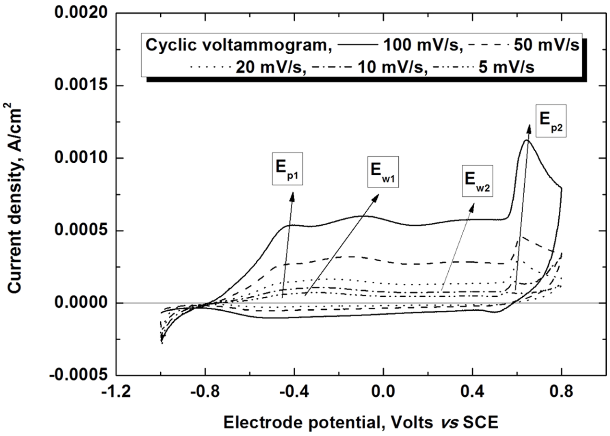

***Figure* 2.** Cyclic volammograms for the different scan rate of Co-electrode in borate buffer solution (pH 9.51).

역시 정량화는 못하였지만 E_{p1}, E_{p2}에 비하여 상대적으로 더 크게 양의 방향으로 이동하였다. 따라서 이러한 반응은 부동화 피막의 고체 기질(solid matrix) 내에서 일어나는 매우 느린 산화반응일 것으로 추정된다. 반면에 I_{p1}, I_{p2}가 모두 Randles-Sevcik 식($I_p \propto v^{1/2}$)과 같이 주사속도의 제곱근에 비례하는 것으로 보아 전극과 용액의 경계 면에서 확산 지배 반응이 일어나는 것으로 보인다.[22]

E_{corr}과 E_{p1} 사이의 부식 영역에서는 반응 (1a), (1b), (1c)를 따라 Co가 Co^{2+}로 부식되고, E_{p1}와 E_{p2} 사이의 부동화 영역에서는 반응 (2)와 반응 (3)에 의해 $Co(OH)_2$와 CoO가 생성되는 반응구조는 여러 연구자들이 일치된 견해를 보이고 있다.[2,7,18–20] 그러나 문턱처럼 보이는 –0.3과 0.3 V 부근의 약한 전류 증가 현상과 E_{p2}에서 일어나는 반응은 Co(II)-화합물이 Co(III)-화합물로 산화되는 반응임은 일치하지만, Co(III)의 화학종이 반응 (4), (5), (6)처럼 $Co(OH)_3$, CoO(OH) 또는 Co_3O_4와 같이 서로 다르게 제안되었다.[15,18–21]

$$Co + H_2O \rightarrow Co(OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (1a)$$
$$Co(OH)_{ads} \rightarrow Co^+ + OH^- \quad (1b)$$
$$2Co^+ \rightarrow Co^{2+} + Co \quad (1c)$$
$$Co(OH)_{ads} + H_2O \rightarrow Co(OH)_2 + H^+ + e^- \quad (2)$$
$$Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O \quad (3)$$
$$Co(OH)_2 + OH^- \rightarrow Co(OH)_3 + e^- \quad (4)$$
$$Co(OH)_2 + OH^- \rightarrow CoOOH + H_2O + e^- \quad (5)$$
$$3CoO + 2OH^- \rightarrow Co_3O_4 + H_2O + 2e^- \quad (6)$$

대 시간 전류법(Chronoamperometry)

Fig. 3은 부식 영역 (E_{corr}과 E_{p1} 사이) 과 부동화 영역(E_{p1}과 E_b 사이)을 구분하여 각 영역의 전극전위에서 120초 동안 측정한 대 시간 전류곡선이다. *Fig.* 3으로부터 산출한 시

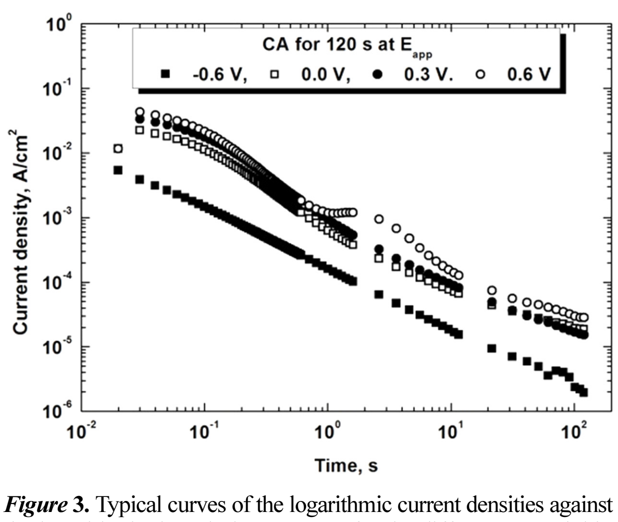

***Figure* 3.** Typical curves of the logarithmic current densities against the logarithmic time during 120 sec. for the different potential in borate buffer solution (pH 9.51).

***Table* 1.** The data of $[dlogI/dlogt]_E$ in chronoamperogram of *Fig.* 2

E_{app}		Oxidation time(t)			
Region	V	t<0.1s	0.1s<t<1s	1s<t<10s	10s<t<120s
Corr. R.	–0.6	–0.9	–0.9	–0.9	–0.9
Pass. R.	0	–0.5	–1.3	–0.9	–0.7
Pass. R	0.3	–0.5	–1.4	–0.9	–0.7
Pass. R	0.6	–0.5	–1.5	–1.4	–0.6
Pass. R	0.7	–0.5	–1.5	–1.5	–0.6

간에 따른 성장인자(growth parameter, $\{dlog\ I/dlog\ t\}_E$)를 *Table* 1에 요약하였다. *Fig.* 3에서 보는 바와 같이 일정 전극전위를 걸어 줄 경우 0.02초 이후부터 전류가 측정되었으므로 전극표면의 전기 이중 층(electric double layer)을 충전하는데 소모된 전류는 무시할 수 있다. 따라서 *Fig.* 3에 나타낸 전류는 산화반응에 의한 전류 (Faradaic current, I_F)이므로 $\{dlog\ I/dlog\ t\}_E$ 값이 다르다는 것은 시간에 따라 일어나는 산화반응이 서로 다르기 때문이다. 일반적으로 금속의 산화피막이 성장하는 과정은 Macdonald가 제안한 PDM 모형과 Verway가 제안한 고전기장 모형(High Field Model, HFM) 으로 설명하고 있다.[23] 이 두 모형 모두 수식 (7)과 같은 대수함수의 성장속도 식(logarithmic growth rate equation)을 토대로 하는 모형이다.

$$I = At^n \text{ (or } \log I = \text{const.} + n\log t) \quad (7)$$

식 (7)에서 logI-logt의 기울기인 n이 -1에 접근하면 조밀한(compact) 구조를 갖는 안정한 산화피막이 생성되는 경우이고, 전극표면에서 침전반응이 일어날 경우 n은 -1.3 이하의 값을 보이며, 다공성 피막 또는 용액으로 확산되는 물질이 생성되는 경우에는 -0.5에 접근하는 것으로 알려져 있다.[23–29] 특히 조밀한 산화피막이 생성되는 시간이 길어져 정류상태(steady state)에 도달하면 n은 0에 접근할 것이다. $Co(OH)_2$와 CoO의 밀도는 각각 3.60 과 6.44 g/cm^3로 보고되어 있다.[30] 그러므로 n이 -1일 때는 상대적으로 조밀한 구조를 갖는 CoO, n이 -1.3 이하일 경우에는 침전반응에 의해 $Co(OH)_2$가 생성된다고 볼 수 있을 것이다. 반응식 (1a)~(1c)와 *Table* 1의 측정값을 비교하면, 부식영역(E=-0.6 V)의 경우 120초 동안의 전 시간 대에서 관측된 n 값이 -0.9로 -1에 접근하는 것으로 보아 반응 (1a)에 의하여 생성되는 흡착물질 $\{Co(OH)\}_{ads}$는 조밀한 구조일 것으로 보인다.

반면에 전극전위가 증가하여 부동화 영역(0.0 V, 0.3 V)이 되면 반응(1a)의 속도가 증가하여 초기 전류가 크게 증가하므로 $\{Co(OH)\}_{ads}$의 덮임률(coverage)이 1에 접근하면 반응 (1b)와 (2)의 속도가 증가할 것이다. 따라서 반응시간이 0.1초 미만의 짧은 시간에서는 n = -0.5로 반응 (1b)와 (1c), 0.1~1초 에서는 (1c)에 의해 녹아 나온 Co^{2+} 이온이

용액의 OH^- 이온과 반응하여 $Co(OH)_2$ 침전이 생성되면서 n이 -1.3으로 관측되고 반응시간이 더 길어지면 반응(3)에 의한 CoO의 생성으로 n은 -1에 접근하였을 것이다. 반응 (3) 즉 $Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O$ 에 대한 ΔG^o_f는 3 kJ/mole 이므로 용액과 접한 경계면은 $Co(OH)_2$로 존재할 것으로 보인다.[31,32] 따라서 E_{p1}과 E_{p2}사이에서 1차적으로 생성되는 부동화 피막의 조성은 Co/CoO/$Co(OH)_2$일 것이다.

1~10초 사이에서는 n이 -1.0에 접근하였으나, 10초 이상의 긴 시간에서는 n이 -0.7 이였다. 저자가 앞서 보고한 Ni과 Fe의 경우에 부동화 영역에서 120초 까지도 n = -1을 유지하였으며,[29,33] Co의 부동화 피막의 조성은 전극전위와 부동화 시간에 의존한다는 다른 연구자의 보고로[7] 보아 본 연구에서 10초 이상의 시간에 관측된 n = -0.7은 CoO, 또는 $Co(OH)_2$가 다른 조성의 물질로 변화하기 때문으로 추정할 수 있다(이는 Chronocoulomery에서 다시 논할 것이다).

Co(III)-화합물이 생성될 것으로 예상되는 두 번째 산화 봉우리가 관측된 0.6 V 이상의 전극전위에서는 전류밀도의 감소율이 약 1초 부근에서 정류상태를 보였으나 다시 n = -1.5를 유지하다가 10초 이상에서는 -0.6이 되었다. 뿐만 아니라 CV-곡선(*Fig*. 2)에서 I_{p2}가 전극전위의 주사속도의 제곱근에 비례하였으므로 부동화 피막 중에서 용액과 접해있는 $Co(OH)_2$가 반응 (4)와 같이 $Co(OH)_3$로 또는 반응 (5)처럼 CoOOH로 산화될 것으로 보인다.

대 시간 전하법(Chronocoulometry)

Fig. 4는 일정한 전극전위에서 0.1, 1.0, 11, 및 120초 동안에 소모된 산화 전기량을 측정하여 나타낸 것이며, 시간에 따른 [dQ/dE]를 *Table* 2에 요약하였다. *Fig*. 4와 *Table* 2에

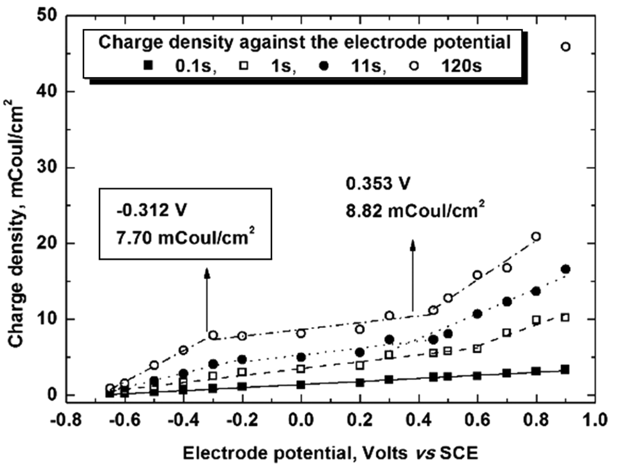

***Figure* 4.** Total charge density obtained by potentiostatic electrolysis during some period of time in borate buffer solution (pH 9.51).

***Table* 2.** The data of $[dQ/dE]_{time}$ in chronocoulogram of *Fig*. 3.

Time	E-Range	Slope of dQ/dE	Intercept	R^2
sec	V	mCoul/cm^2·V	mCoul/cm^2·V	
0.1	-0.65~0.9	2.02	1.41	0.99
1	-0.65 ~ 0.6	4.55	3.51	0.98
1	0.6 ~ 0.9	19.0	-5.24	0.99
11	-0.65~-0.2	9.40	6.70	0.99
11	-0.2 ~ 0.4	2.30	5.11	0.91
11	0.4 ~ 0.9	20.0	-1.72	0.99
120	-0.65 ~ -0.3	20.5	14.1	0.99
120	-0.3 ~ 0.4	1.66	8.23	0.95
120	0.4 ~ 0.8	25.9	-0.32	0.96

서 보는 바와 같이 11초와 120초 동안의 전기량 변화 [dQ/dE]가 세 종류인 것으로 보아 각각의 전극전위 범위에서 서로 다른 세 종류의 산화반응이 일어나는 것으로 보인다. 그러나 1초 동안의 경우 0.6 V를 전 후하여 서로 다른 두 종류의 산화반응이 보인 반면에, 0.1초 동안에 측정한 전 범위(–0.65~0.9 V)에서 $[dQ/dE]_{0.1s} = 2.02$ mCoul/V.cm^{2}이므로 한 종류의 산화반응만 일어난다 할 수 있을 것이다. 따라서 0.1초 미만의 짧은 시간 동안에는 반응 (2)에 의한 $Co(OH)_2$만 생성될 경우, a=0.317 nm, b=0.317 nm, c=0.464 nm의 결정구조를 가진 $Co(OH)_2$가 Co-전극에 단층(mono layer)으로 생성되기 위하여 0.3184 mCoul/cm^{2}의 전기량이 필요할 것이다.[8] *Table* 2로부터 $Q = 2.02E + 1.41$ ($R^2 = 0.99$) 식을 얻을 수 있으며 이 경우 0.9 V에서 0.1초 동안에 소모된 전기량은 3.23 mCoul/cm^{2}으로 약 10 층(약 4.7 nm)의 $Co(OH)_2$가 생성 되었을 것으로 보인다. 반응 (2)에 의해 $Co(OH)_2$만 생성되는 반응시간과 전극전위에 대한 전기량은 *Table* 2에서 보는 바와 같이 1초/0.6 V, 11초/-0.2 V, 120초/-0.3 V 경우 각각 6.24, 4.82, 7.95 mCoul/cm^2 이었다. 이는 앞에서 언급한 산화피막의 조성은 전극전위와 반응시간에 따른 피막의 두께에 의존한다는 보고와 일치하고 있다.[7]

Table 2에서 11초의 경우 $[dQ/dE]_{11s}$은 -0.2 V보다 낮은 전극전위에서 9.40 mCoul/V·cm^2 인 반면에 -0.2 V~0.4 V 사이에서 2.30 mCoul/V·cm^2, 120초의 경우 $[dQ/dE]_{120s}$은 -0.3 V 보다 낮은 전극전위에서 20.5 mCoul/V·cm^2 인 반면에 -0.3 V~0.4 V 사이에서 1.66 mCoul/V·cm^2 이었다. 이는 상대적으로 낮은 전극전위에서 반응(2)에 의하여 $Co(OH)_2$가 생성되고 전극전위가 증가 할수록 반응(3)이 일어나 CoO가 생성된다면 Co-전극 표면의 구조는 Co/CoO/$Co(OH)_2$/Electrolyte와 같을 것이다. 따라서 전극전위가 증가하면 반응 (5)와 (6)에 의하여 $Co(OH)_2$ 또는 CoO가 Co_3O_4로 산화될 수 있지만,[18] $Co(OH)_2$는 용액과 접해있고 CoO는 고체 기질 안에 있으므로 반응 (5)의 속도는 반응 (6) 보다 빠를

것이다. 따라서 -0.2 V 또는 -0.3 V에서 0.4 V 사이에서 측정된 [dQ/dE] 값이 다른 전극전위의 범위에서 보다 훨씬 작은 것으로 보아 CoO의 일부가 반응 (6)에 의한 산화반응으로 Co_3O_4가 되어 전극과 용액 사이의 경계 면은 Co/$CoO{\cdot}Co_3O_4/Co(OH)_2$/Electrolyte와 같이 변화되는 것으로 보인다.

120초 의 경우 0.4 V 이상의 전극전위에서는 1초의 경우 0.6 V 이상에서와 같이 전위의 증가에 따른 전기량의 증가율이 크게 증가하였으므로, 이 때 일어나는 산화 반응의 속도가 상대적으로 빠르기 때문에 일어나는 현상으로 보인다. 따라서 이 경우에 일어나는 반응은 Co/$CoO{\cdot}Co_3O_4/Co(OH)_2$/Electrolyte에서 용액과 접한 $Co(OH)_2$가 반응 (4)에 의한 $Co(OH)_3$, 또는 반응 (5)에 의한 CoOOH로 산화되는 것으로 예상된다. 본 연구와 유사한 조건에서 생성된 산화피막의 조성에 대하여 XPS 기법으로 조사한 연구자의 보고에 의하면,[7] 0.4 V 이상의 전극전위와 100 초 이상의 반응시간에서 $[OH^-]$는 감소하고 $[O^{2-}]$는 증가하였는데 이는 반응 (5)와 같이 CoOOH가 생성되어 전극표면의 조성이 Co/$CoO{\cdot}Co_3O_4$/CoOOH/Electrolyte로 변하고 있는 것으로 보인다.

산화피막의 조성(Composition of the Oxide-Film)

일정한 전극전위에서 120초 동안 산화시킨 후 측정한 전기량과 1 mV/sec의 주사속도로 측정한 Lp-곡선 그리고 각 곡선에서 관측된 변곡점의 전극전위들을 *Fig.* 5에 나타내었다. Lp-곡선은 전기량의 변화와 비교하기 위하여 *Fig.* 1에 있는 Lp-곡선을 중복 표기하였다. 전극전위의 변화에 따른 전기량의 변화는 *Table* 2와 같이 세 종류의 선형 접합(linear fitting)이 가능하였고 두 개의 교차점 E_{IS1}과 E_{IS2}는 각각 (-0.312 V, 7.70 mCoul/cm^2)와 (0.353 V, 8.82 mCoul/cm^2) 이었다. E_{p1} 보다 낮은 전위는 활성화 영역(active region)

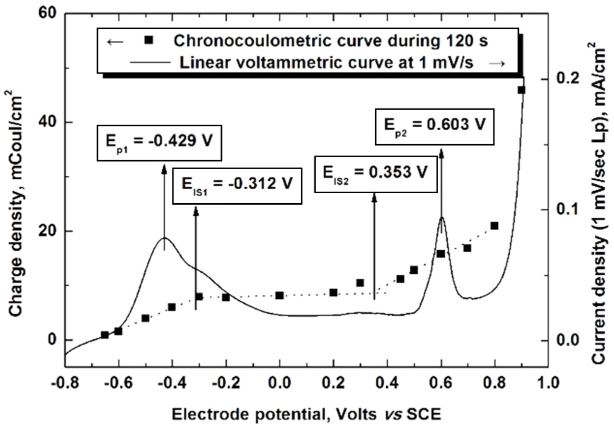

***Figure* 5.** Chronocoulometric plots at 120 sec. and linear voltammetric curve at 1 mV/sec.

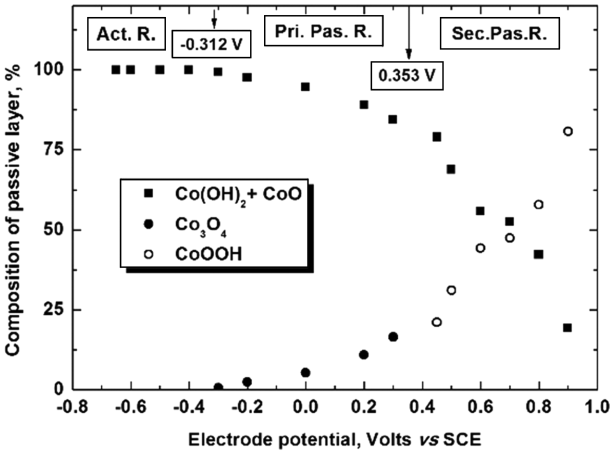

***Figure* 6.** Potential-dependent composition of passive layer on Co at 120 sec (pH 9.51).

으로 반응 (1a), (1b), (1c)에 따라 부식이 일어날 것을 보인다. E_{p1}과 E_{IS1} 사이에서는 반응 (2)에 따라 $Co(OH)_2$ 막이 생성되지만 이는 불안정하여 반응 (3)~반응 (6)과 같이 더 안정한 부동화 막으로 변하는 것으로 보인다. 따라서 E_{IS1}과 E_{IS2} 사이를 1차 부동화 영역(primary passive region), E_{IS2} 보다 높은 전위를 2차 부동화 영역(secondary passive region)으로 구분하였다.

앞에서 논한 바와 같이 전극 표면이 불안정한 부동화 영역에서 Co/$Co(OH)_2$/Electrolyte, 1차 부동화 영역에서 Co/$CoO{\cdot}Co_3O_4/Co(OH)_2$/Electrolyte, 2차 부동화 영역에서는 Co/$CoO{\cdot}Co_3O_4$/CoOOH/Electrolyte와 같은 조성일 것이다. 일정 전극전위에서 120초 동안 형성된 산화피막의 조성을 {$Co(OH)_2$ + CoO}, {Co_3O_4}, {CoOOH}로 구분하여 산출한 %농도는 *Fig.* 6과 같다. *Fig.* 6에서 전기량의 측정으로는 $Co(OH)_2$와 CoO의 조성비를 정량화할 수 없어 Co(II)-화합물의 조성을 {$Co(OH)_2$ + CoO}로 표현하였지만 반응(3)이 전기장의 도움으로 일어난다면 약 -0.3 V 이상의 전극전위에서는 대부분 CoO로 존재하고 용액과 접한 경계 면만 $Co(OH)_2$의 형태로 존재할 것으로 보인다.

Fig. 5와 *Fig.* 6으로부터 E_{p1}보다 양의 전위에서는 반응 (2)와 (3)이 먼저 일어나 $Co(OH)_2$와 CoO가 생성되고, 1차 부동화 영역(E_{IS1}<E<E_{IS2})에서는 CoO의 일부가 Co_3O_4로 산화될 것으로 보이므로 측정 전기량에서 E_{IS1}의 전기량 7.70 mCoul/cm^{2}를 빼면 Co_3O_4가 생성되는데 쓰인 전기량일 것으로 추정하였다. 또한 2차 부동화 영역(E_{IS2}<E)에서는 $Co(OH)_2$가 CoOOH로 산화될 것으로 제안하였으므로 측정 전기량에서 E_{IS2}의 전기량 8.82 mCoul/cm^{2}를 뺀 전기량이 CoOOH가 생성되는데 쓰인 전기량일 것으로 추정하였다.

Mott-Schottky 분석

일반적으로 금속/산화피막/전해질의 경계에서 나타나는 반도체의 성질을 규명하기 위하여 Mott-Schottky 이론을 적용하고 있다.[11,34,35] 산화피막이 p-형 반도체일 경우 축전용량과 전극전위 사이에 (8)식과 같은 Mott-Schottky 방정식이 성립한다.[34] 금속의 부동화로 인한 산화피막이 반도체 성질을 나타낼 경우에 측정되는 축전용량(C)은 산화피막과 전해질의 경계 면에 생기는 공간전하(space charge) 결핍 층(depletion layer)의 축전용량(C_{SC})과 Helmholtz 층의 축전용량(C_H)이 직렬로 연결되어 $1/C = 1/C_H + 1/C_{SC}$의 관계가 성립하며, $(1/C)^2 = (1/C_H)^2 + (1/C_{SC})^2 + (2/C_HC_{SC})$ 이다. 그러나 도핑(doping)하여 만든 전형적인 반도체의 경우 $C_{SC} << C_H$가 성립하여 Helmholtz 축전용량 C_H를 포함하는 항은 무시할 수 있어 $(1/C)^2 = (1/C_{SC})^2$이므로 (8)식을 (9)식과 같이 표현할 수 있다.[35]

$$C_{SC}^2 = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_A}\left(E_{app} - E_{fb} - \frac{kT}{q}\right) \text{ (for p – type semiconductor)} \quad (8)$$

$$C^{-2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_A}\left(E_{app} - E_{fb} - \frac{kT}{q}\right) \text{ (for p – type semiconductor)} \quad (9)$$

여기서 N_A(acceptor, 받개)는 전하 운반체의 농도, ε은 부동화막의 유전상수 (dielectric constant), ε_0는 진공유전율(vacuum permittivity, 8.854×10^{-14} Fcm^{-1}), q는 운반체의 전하(전자의 경우 1.602×10^{-19} coul.), k는 Boltzmann 상수(1.38×10^{-23} J/deg.), T는 절대온도, E_{fb}는 평활 전위(flatband potential)이다. (9)식의 기울기($dC^{-2}/dE_{app} = -2/\varepsilon\varepsilon_0 qN_A$)로부터 N_A를 구하고, $(C^{-2}) = 0$일 때의 외삽한 전극전위로부터 E_{fb}를 구한다.

주파수의 영향: 단일 주파수 기법을 이용하여 Mott-Schottky 식을 적용할 때 공간전하(space charge) 축전용량의 영향만을 관찰하기 위하여 대부분의 연구는 1 kHz의 단일 주파수를 사용하고 있다.[36–39] 그 경우 경계 면의 축전용량은 임피던스의 허수(Z_{imag})를 이용하여 $C = 1/(2\pi fZ_{imag})$으로부터 산출한다. 따라서 주파수가 증가하면 C가 감소하여 C^{-2}의 값이 증가하므로 Mott-Schottky plots의 기울기의 절대값은 증가할 것이다.

0.0 V에서 120초 동안 산화시킨 피막을 사용하여 주파수의 변화에 따른 C^{-2}의 변화를 *Fig.* 7에, 0.2 V에서 120초 동안 산화시킨 피막의 Mott-Schottky plots을 *Fig.* 8에 나타내었다. *Fig.* 7과 8에서 사용한 전극은 모두 1차 부동화 영역에 속하므로 (*Fig.* 5 참조) 모두 $Co/CoO{\cdot}Co_3O_4/Co(OH)_2$/Electrolyte와 같은 조성일 것이다. *Fig.* 7에서 1 kHz 이상의 주파수의 경우 C^{-2}의 측정값의 변화가 일정하게 보였으며, *Fig.* 8에서 주파수의 변화에 따른 Mott-Schottky plots의 기울기 변화는 앞서 언급한 예상과 일치하며 기울기가 음수로 나타나기 때문에 Co-전극에 형성되는 산화피막은 p-형 반도체 성질을 가질 것이다. *Fig.* 8과 같은 Mott-Schottky plots의 기울기로부터 CoO의 유전상수 ε = 12.9를 이용하여 산출한 받개(acceptor)의 농도, N_A를 *Table* 3에 요약하였으며, 주

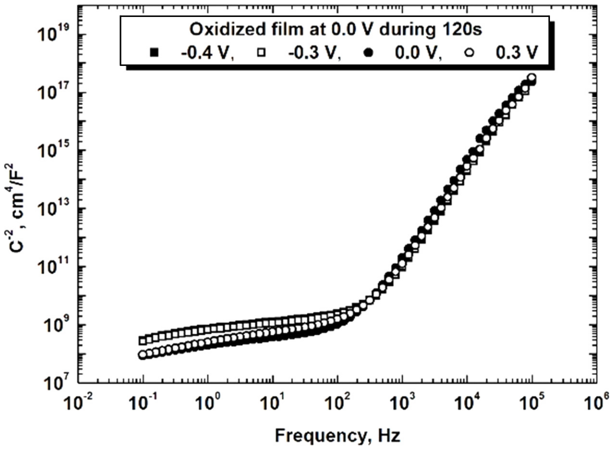

***Figure* 7.** Plots of C^{-2} against frequency at various potential with the oxidized film formed by the constant potential (0.0 V) during 120 sec.

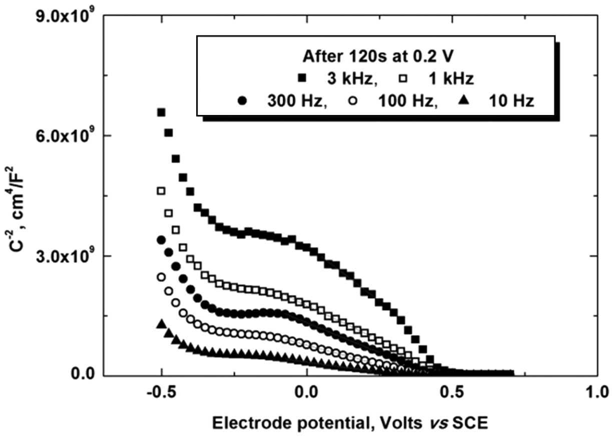

***Figure* 8.** Mott-Schottky plots at difference frequencies of the oxidized film formed by the constant potential (0.2 V) electrolysis during 120 sec.

***Table* 3.** The frequency dependence of Mott-Schottky plots after 120 sec oxidation

Freq. Hz	N_A($\times10^{21}$), cm^{-3}			
	0.4 V	0.2 V	0.0 V	−0.2 V
10	11.6	11.0	14.6	9.59
100	5.23	5.61	6.04	4.95
300	4.43	3.69	5.04	3.58
1000	2.56	3.03	2.83	2.76
3000	1.82	1.97	1.16	1.60

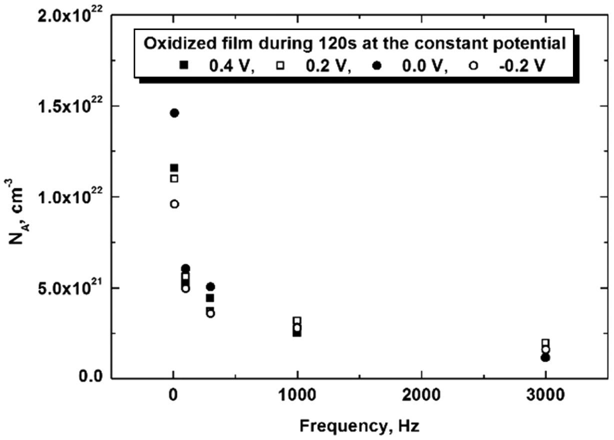

***Figure* 9.** Plots of the concentration of acceptor against frequency with the oxidized film formed during 120 sec. at various potential.

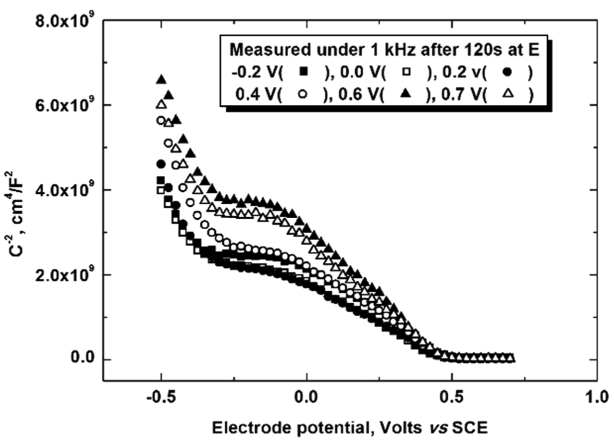

***Figure* 10.** Mott-Schottky plots of the oxidized film formed at the constant potential (E) during 120 sec. under 1 kHz.

파수의 변화에 따른 N_A는 *Fig*. 9와 같다.[40]

Table 3과 *Fig*. 9에서 사용한 시료는 1차 부동화 영역에 속하므로 산화 피막의 조성은 동일하나 전극전위가 다르므로 두께가 다를 수 있다. 따라서 1 kHz 이상의 주파수에서 측정한 N_A는 오차범위 안에서 일치하는 것으로 보인다.

전극전위의 영향: *Fig*. 10은 부동화 영역 안에서 서로 다른 전극 전위(-0.2, 0.0, 0.2, 0.4 0.6, 0.7 V)를 120 초 동안 걸어 주어 생성한 산화피막에 대하여 1 kHz, 진폭 10 mV의 교류 성분을 25 mV/sec의 속도로 인가해준 단일주파수기법으로 측정한 Mott-Schottky의 도시이다. *Fig*. 10으로부터 구한 인자들을 *Table* 4에 나타내었다. *Table* 4에서 산화피막의 조성이 $Co/CoO{\cdot}Co_3O_4/Co(OH)_2$인 1차 부동화 영역에서 전극전위가 -0.2 V에서 0.2 V로 증가할수록 N_A 값이 증가하였다. 이는 전극전위가 증가하면 $\{Co(OH)_2\}$ 보다 밀도가 큰 $\{CoO{\cdot}Co_3O_4\}$의 양이 증가하여 산화피막의 부피가 감소하는 효과일 것으로 보인다. 산화피막의 조성이 $Co/CoO{\cdot}Co_3O_4/CoOOH$인 2차 부동화 영역에서는 전극전위가 0.45 V에서 0.7 V로 증가하면 N_A 값이 감소하였다. 이는 밀도가 4.95 g/cm^{3}로 알려진 CoOOH의 조성비의 증가로 (*Fig*. 6 참조) 산화피막의 부피가 증가하여 N_A는 감소하였을 것이다.[41]

결 론

약한 염기성 borate 완충용액에서 Co의 부동화 피막은 낮은 전극전위에서 $Co(OH)_2$와 CoO가 생성된 후 전극전위가 증가하면서 Co_3O_4와 CoOOH로 변하였다. 생성되는 산화피막은 대수함수 속도법칙에 따라 성장하였으며 전극전위가 -0.31 V 이하의 불안정한 부동화 영역에서 Co 전극과 용액의 경계면은 주로 $Co/Co(OH)_2$/Electrolyte로 구성되어 있으며 전극전위가 증가함에 따라 CoO 또는 $Co(OH)_2$가 산화되어 1차 부동화 영역에서는 $Co/CoO{\cdot}Co_3O_4/Co(OH)_2$/Electrolyte, 2차 부동화 영역에서는 $Co/CoO{\cdot}Co_3O_4/CoOOH$/Electrolyte로 구성되어 있는 것으로 보인다. 이때 생성되는 산화피막은 모두 Mott-Schottky 식이 적용되는 p-type 반도체의 전기적 특성을 보였다.

***Table* 4.** The potential dependence of Mott-Schottky plots measured under 1 kHz

120 sec Ox.	Slope	R^2	N_A	E_{fb}	Region
V	$\times10^9$		$\times10^{21}$cm^{-3}	V	
−0.2	−3.96	0.998	2.76	0.47	Pri. Pass.
0.0	−3.86	0.998	2.83	0.47	Pri. Pass.
0.2	−3.61	0.998	3.03	0.49	Pri. Pass.
0.4	−4.27	0.998	2.56	0.46	Pri. Pass.
0.6	−6.17	0.998	1.77	0.46	Sec. Pass.
0.7	−5.77	0.997	1.87	0.46	Sec. Pass.

Acknowledgments. 본 연구는 2017년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Heusler, K. E. *Corros. Sci*. **1966**, *6*, 183.
2. Chon, J.-K.; Paik, W. *J. Kor. Chem. Soc.* **1974**, *18*, 391.
3. Behl, W. K.; Toni, J. E. *J.Electroanal. Chem*. **1971**, *31*, 63.
4. Burnstein, G. T.; Davies, D. H. *Corros. Sci*. **1980**, *20*, 989.
5. Sazou, D.; Pagitsas, M. *J. Electroanal. Chem*. **1991**, *304*. 171.
6. Badawy, W. A.; Al-Kharafi, F. M.; Al-Ajimi, J. R. *J. Appl. Electrochem*. **2000**, *30*, 693
7. Foelske, A.; Strehblow, H. H. *Surf. Interface Anal*. **2000**. *29*, 548.
8. Foelske, A.; Strehblow, H.-H. *Surf. Interface Anal*. **2002**, *34*, 125.
9. Contu. F.; Elsner, B.; Behnei, H. *Corros. Sci*. **2005**, *47*, 1863.
10. Gallant, D.; Simard, S. *Corros. Sci*. **2005**, *47*, 1810.
11. Pontinha, M.; Faty, S.; Walls, H.G.; Ferreira, M.G.S.; Da Cunha Belo, M. *Corros. Sci*. **2006**, *48*, 2971.
12. Gallant, D.; Pezolet, M.; Simard, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6871.
13. Gallant, D.; Pezolet, M.; Simard, S. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4927.
14. Kim, Y.; Chon, J.-K. *J. Kor. Chem. Soc*. **2007**, *51*, 479.
15. Wang, L.; Lin, Y.; Zenga, Z.; Liu, W.; Xue, Q.; Hu, L.; Zhang J. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 4342.
16. Real, S. G.; Ribotta, S. B.; Arvia, A. J. *Corros. Sci*. **2008**, *50*, 463.
17. Calderon, J. A.; Barcia, O. E.; Mattos, O. R. *Corros. Sci*. **2008**, *50*, 2101.
18. Schuberta, N.; Schneiderb, M.; Michealisa, A. *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 748.
19. Chen, J.; Selloni, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20002.
20. Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc*. **2014**, *58*, 437.
21. Qorbani, M.; Naseri, N.; Moshfegh, A. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11172.
22. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and* Applications, 2nd Ed.; John-Wiley: New York, **2001**; Chap. 6.
23. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc*. **2010**, *54*, 380.
24. Kim, J.; Pyun, S. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1863.
25. Gebert, A.; Wolff, U.; John, A.; Eckert, J.; Schultz, L. *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *299*, 125.
26. Flis, J.; Flis-Kabulska, I.; Zkrczymski, T. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1810.
27. Menga, G.; Suna, F.; Shao, Y.; Zhang, T.; Wang, F.; Dong, C.; Li, X. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2575.
28. Chung, S.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc*. **2012**, *56*, 47.
29. Kim,Y. *J. Kor. Chem. Soc*. **2014**, *58*, 9.
30. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Ed.; CRC: Boca Raton, **1995**; *4-53*, 4-54.
31. 5-12, 5-16 in Ref.29.
32. Chivot, J.; Mendoza, L.; Mansour, C.; Pauporte, T.; Cassir, M. *Corros. Sci*. **2008**, *50*, 62.
33. Kim, H.; Kim. Y. *J. Kor. Chem. Soc*. **2012**, *56*, 542.
34. 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**.
35. Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 69.
36. Bott, A. W. *Current Separations* **1998**, *17*, 87.
37. Macdonald, D. D.; Sikora, E.; Engelhardt, G. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 87.
38. Wang, Q. J.; Zheng, M. S.; Zhu, J. W. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 1995.
39. Wang, H.; Pilon, L. *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 55.
40. Rao, K. B.; Smakula, A. *J. Appl. Phys*. **1965**, *36*, 1031
41. Salek, G.; Alphonse, P.; Dufour, P.; Guillemet-Fritsch, S.; Tenailleau. C. *Appl. Catal., B* **2014**, *147*, 1.