

## 마그네타이트 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 전극의 제조와 전기화학 특성

김 명 진<sup>†</sup> · 김 동 진 · 김 홍 표

대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111 한국원자력연구원 원자력재료안전연구부  
(2014년 10월 8일 접수, 2015년 1월 30일 수정, 2015년 2월 4일 채택)

## Manufacture of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) electrode and its electrochemical properties

Myong-Jin Kim<sup>†</sup>, Dong Jin Kim and Hong Pyo Kim

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received October 08, 2014; Revised January 30, 2015; Accepted February 4, 2015)

Flow Accelerated Corrosion (FAC) causes unexpected accidents in a secondary side of a nuclear power plant. The secondary side pipes are mainly carbon steel tubes that have a protective magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) layer on the inner surface. The stability of the protective magnetite layer depends on the parameters related to the FAC phenomena such as pH, temperature, flow rate, surface roughness etc. The dissolution of magnetite is basically the electrochemical reaction, but the most of the experiments of magnetite dissolution were carried out thermodynamically to determine the solubility of magnetite. The knowledge of the electrochemical properties of magnetite is required to understand the dissolution process of magnetite. This paper reviews the manufacture of the magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) electrode, and summaries the electrochemical properties of the magnetite.

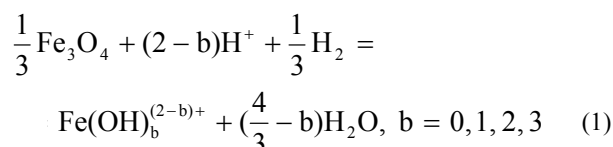
**Keywords :** magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, electrode, electrochemical property, solubility

### 1. 서 론

유체가속부식 (Flow Accelerated Corrosion, FAC)은 원자력발전소 2차측 탄소강 배관 감육을 일으키는 주요 기구이다.<sup>1)</sup> 유체가속부식에 의한 배관 감육은 탄소강 표면에 형성된 마그네타이트 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)의 용출에 의해 일어난다. 마그네타이트의 용해도는 일반적으로 매우 작으나,<sup>2)</sup> 수화학적 요인 (용존산소, pH 등), 재료적 요인 (Cr함량 등), 유체역학적 요인 (유체속도, 배관 표면 거칠기 등) 등에 의해 용해도가 증가한다.<sup>1)</sup> 마그네타이트 용해도는 열역학적 계산과 직접적인 실험 결과를 비교하여 결정된다. F. H. Sweeton 과 C. F. Baes는 수소 분압을 1 bar로 조절하여 pH와 온도에 따른 마그네타이트의 용해도를 측정하였다.<sup>3)</sup> 1977년 P. R. Tremaine은 마그네타이트 용해도를 계산하였고, 1980년 J. C. Leblanc과 함께 측정값을 발표하였다.<sup>4-5)</sup> 이들은 F. H. Sweeton과 C. F. Baes의 연구에서처럼 3가 철이온이 마그네타이트 용해에 필요하다고 가정하

였다. 또한 수소 분압 조절을 통하여 수소의 영향도 조사하였다. 그들은 수소가 포화된 다양한 농도의 약산성, 약염기성 용액에서 실험을 수행하였다. 마그네타이트의 용해 반응의 일반식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>3)</sup>

식 (1)에서 보면, 탄소강 표면에 형성된 마그네타이트의 용해는 전기화학적 반응에 의해 일어난다. 종래의 마그네타이트 용해도는 열역학적 데이터를 이용하여 직접적으로 측정하거나 계산하였으나, 마그네타이트 용해가 전기화학적 반응을 통하여 일어나므로, 마그네타이트의 전기화학적 특성을 이해해야 용출 거동을 더 깊이 알 수 있게 된다. 그러나, 마그네타이트는 부서지기 쉬운 물질로 전기화학 실험용 전극을 제작하기가 쉽지 않다. 본 논문에서는 현재까지 진행된 마그네타이트의 전기화학적 특성 연구를 전극 제조와



<sup>†</sup> Corresponding author: mjkim@kaeri.re.kr

Table 1. Publications on the fabrication of magnetite electrode

author	year	fabrication method	experimental condition
A. Hickling	1973	Melting magnetite	25°C, atmosphere, Acidic
A. Hickling, D.J.G.Ives	1975	20wt.% Magnetite, graphite, Nujol mixture, pressed	25°C, atmosphere, Acidic, H <sub>2</sub> gas purging
P. D. Allen, N. A. Hampson	1979	70wt.% Magnetite, graphite, water mixture, pressed, dried	1M NaOH, 22±2°C, N <sub>2</sub> gas purging
K. S. Jung, L. Pierrefeu	2010	Compact Magnetite, sintered at 1100°C under Argon atmosphere	0.1, 0.3 M LiOH, Argon purging
Z. Stanic, J. Stepanovic, Z. Simic	2012	0.1g Magnetite, 0.5g graphite mixture, paste	25°C, γ-butyrolacton
G. Bencsik, C. Janaky, B. Endrodi, C. Visy	2012	Polypyrrole+magnetite thin film, deposited galvanostatically	0.5M phosphate + 0~500 μM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> purging
J. W. Halley, A. Schofield, B. Berntson	2012	Pressed magnetite	1M NaOH, 25°C, aerated
J. Liu, S. Liu, S. Zhuang, X. Wang	2013	80wt. % Magnetite + 15wt.% acetylene black + 5wt.% PTFE slurry, pressed, dried	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>

전기화학 실험 결과로 나누어 정리하여, 주어진 조건에서 마그네타이트의 용해도를 전기화학적 방법으로 측정할 수 있는 가능성에 대해 살펴보았다.

## 2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 전극의 제작

마그네타이트는 부서지기 쉬운 성질을 가져, 전기화학 실험을 위한 전극 제작이 쉽지 않다. 그럼에도 불구하고, 많은 연구자들이 전기화학 실험을 위해 다양한 방법으로 전극을 제작 하였다. 마그네타이트로 전극 제작을 시도하여 전기화학 실험을 한 후에, 그 결과를 출판한 연구자들을 Table 1에 나타냈다. 문헌들을 참고하여 살펴보면, 마그네타이트 전극은 여러 방법으로 제작이 가능하지만, 크게 3가지 정도가 주된 방법이라고 할 수 있다.

### 2.1 프레스법

가장 간단하게 마그네타이트 고체 전극을 제조하는 방법은 프레스기에 마그네타이트 분말을 넣고 압력을 가해 비교적 무른 고체를 만든 다음, 고온에서 소결하여 단단한 형태의 마그네타이트를 제작하는 것이다. 고체 마그네타이트를 만든 뒤에는 테프론 등의 불용성 재료로 한 쪽 면만 노출시킨 타입과 다른 재료는 쓰지 않고 전도선만 연결한 타입으로 나뉜다. 그러나, 이 방법은 고온에서 마그네타이트를 소결할 때, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 산화를 방지하기 위해 진공 상태를 조절

해야 하며, 또한 온도가 내려갈 때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 변환 반응이 존재하기 때문에 순수한 형태의 마그네타이트 고체 전극을 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 낮은 온도에서 단단함을 유지하는 전극을 만들기 위해 P. D. Allen과 N. A. Hampson은 증류수에 마그네타이트와 흑연을 7:3의 비율로 섞은 뒤에 프레스로 압착하고, 80°C에서 건조하여 전극을 제조하였다.<sup>6)</sup> 이들이 제작한 전극을 Fig. 1에 나타내었다. H. R. Zebardast 등은 2012년 마그네타이트 전극에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분해 반응을 실험하기 위해 마그네타이트 전극을 제작하였다. 그들은 마그네타이트 분말을 cold isostatic

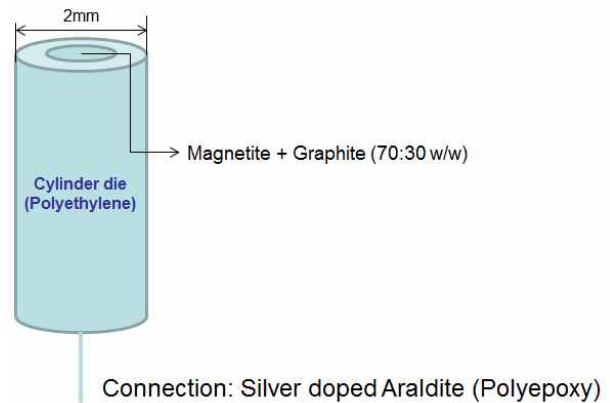


Fig. 1. Illustration of a pressed magnetite/graphite electrode from ref.<sup>6)</sup>

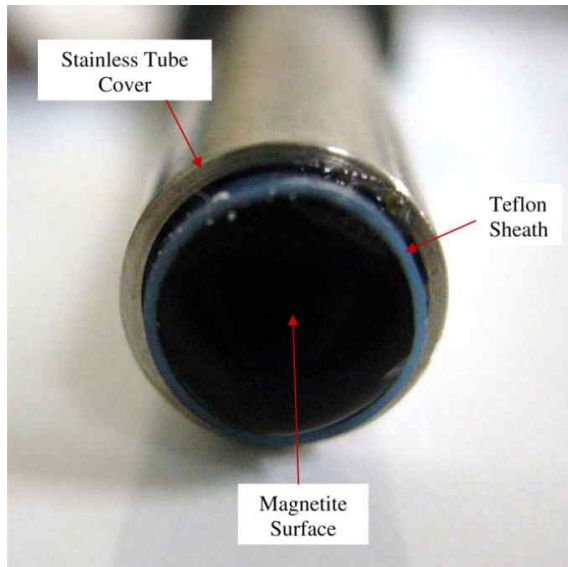


Fig. 2. Picture of assembled magnetite electrode from ref.<sup>25)</sup>

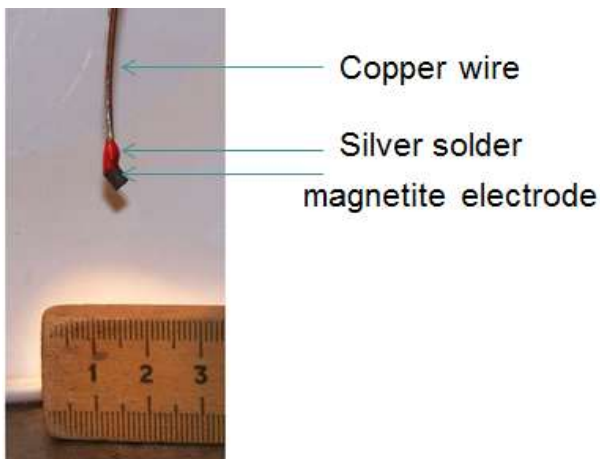


Fig. 3. Photograph of a pressed magnetite electrode with lead attached from ref.<sup>8)</sup>

pressing (CIP)을 이용하여 50,000 psi, 상온, Ar 분위기에서 봉상으로 제조한 다음, 마찬가지로 Ar 분위기에서 1100°C에서 5시간동안 소결하였다. 소결된 봉의 미세기공을 줄이기 위해 25,000 psi, 1100°C 조건에서 hot isostatic pressing (HIP)으로 제작하였다. 만들어진 마그네타이트 전극은 89wt.% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 11wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되었다.<sup>7)</sup> K. S. Jung 등은 프레스로 마그네타이트를 압축한 뒤에 Argon 분위기, 1100°C에서 소결하여 전극을 제조하였다.<sup>25)</sup> 이들이 제작한 전극을 Fig. 2에 나타냈다. J. W. Halley 등은 오직 수압 프레스 만으로 마그네타이트 전극을 제조하였다.<sup>8)</sup> 그들은 마그네타이트 분말을 금속틀에 넣고, 20톤의 압력을 가한 뒤에 고체 상태의 마그네타이트를 제작하였다. 그 다음 구리선과 은납 (silver solder)를 이용하여

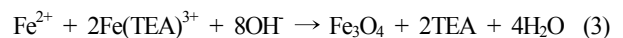
전극으로 제작하였다. J. W. Halley 등이 제작한 전극 사진을 Fig. 3에 나타냈다.

## 2.2 페이스트법

A. Rodriguez-Lopez 등은 0.7g의 흑연과 0.15g 실리콘 오일, 0.3g의 마그네타이트 나노입자를 섞어 페이스트를 만든 뒤에, 직경 0.3cm 플라스틱 실린더에 넣어 전극을 제조하였다.<sup>9)</sup> 이 방법은 탄소 페이스트 전극 (Carbon paste electrode, CPE)으로 불리고 있고, 여러 논문에서 제조하여 전기화학 실험에 이용하고 있다.<sup>10-11)</sup> 흑연과 마그네타이트 비율은 무게 비율로 7:3 정도가 일반적이며, 바인더로서 전도성 유기물을 이용하여 페이스트로 만든 뒤에, 직경이 작은 실린더 또는 주사기 팁에 담아 사용한다. 전류 인가는 주로 구리선을 용액에 담겨 있지 않은 반대쪽 페이스트에 접촉하여 이루어진다.

## 2.3 전기도금법

최근에는 일종의 전기도금 방법인 electrochemical-assisted precipitation 법으로 마그네타이트 전극을 제조할 수 있는 기술이 개발되었다.<sup>2,12-13)</sup> 이 기술은 염기성 용액에서 Fe(III) 킬레이트 전구체의 환원 반응을 이용한 것으로 다음 식과 같은 두 단계의 과정을 거쳐 음극에 마그네타이트 코팅층을 형성시키는 것이다.



여기서, TEA는 triethanolamine 이다. 기존 Fe<sup>2+</sup>를 anodic deposition 시키는 방법은 비교적 높은 도금 온도 (90°C)와 산소 존재 하에서 Fe<sup>2+</sup>의 안정성이 매우 낮기 때문에 끊임없이 아르곤 퍼징 (Ar purging)으로 탈기해도 철 산화물로 침전되기 쉬웠다. 그러나, H. M. Kothari 등이 제시한 상기의 방법은 산소의 존재 하에서도 Fe(TEA)<sup>3+</sup> 킬레이트의 안정성이 뛰어나기 때문에 아르곤 퍼징에 대한 민감성이 없고, 온도 범위에 따라 우선되는 성장방향이 달라지기는 하나, 비교적 낮은 60°C부터 전기도금이 가능한 장점이 있어, 그 후로는 H. M. Kothari 등의 방법에서 조금씩 수정하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 전극을 제조하고 있다.

## 2.4 기타 제조법

A. Hickling 은 1973년 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 분말을 알루미늄 보트에 넣고 가열하여 녹인 후에 크기가 10 x 1.5 cm, 리본 모양의 전극을 만들었는데, 좋은 전기전도도를 나타냈다.<sup>14)</sup> 전기화학 실험은 보트의 절반을 용액에 담고, 다른 한 쪽은 스프링클립을 이용하여 도선 연결을 하였다. 실험은 대기압, 25°C에서 진행되었고, 상대전극은 백금, 기준전극은 포화 칼

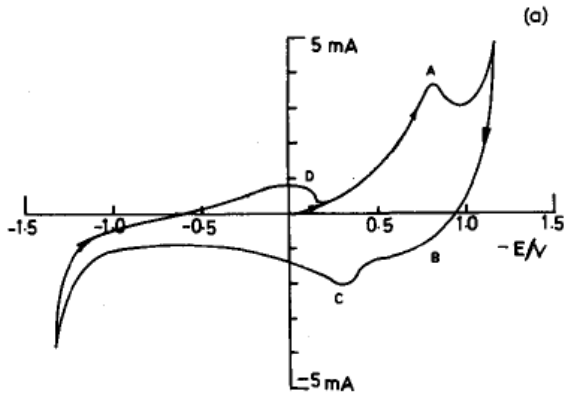


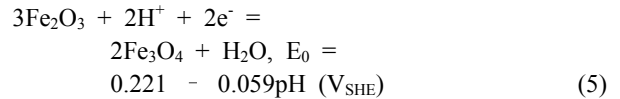
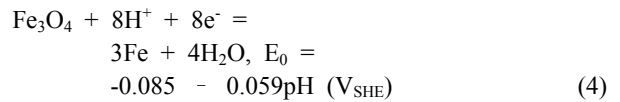
Fig. 4. Linear potential sweep curve at 20 mV/s on magnetite/carbon electrode in 1 M NaOH from ref.<sup>6)</sup>

로벨 전극 (Saturated Calomel Electrode, SCE)을 사용하였다. 그 외 제조법으로는 비자성 소지에 화학증착법을 이용하여 마그네타이트 단결정을 성장시키는 방법<sup>15)</sup>, 화학적 이동법<sup>16)</sup>, 아크 전이법<sup>17)</sup> 등이 있다.

### 3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 전기화학적 특성

마그네타이트는 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>2+</sup> 이온들로 구성된 역 스피넬 구조를 가지고, 단위 격자는 (Fe<sub>8</sub><sup>3+</sup>)<sub>t</sub>[Fe<sub>8</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>8</sub><sup>2+</sup>]<sub>o</sub>O<sub>32</sub>이다.<sup>18)</sup> 마그네타이트는 n-, p- 2가지 타입의 반도체가 될 수 있고, 밴드갭이 0.1 eV로 2.20 eV의 헤마타이트 (hematite)나 2.30 eV의 뷔스타이트 (wustite)보다 매우 작아 거의 금속과 같은 전도율을 가진다.<sup>19-20)</sup>

A. Hickling 등은 페이스트법으로 제조한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 전극을 이용하여 전기화학 특성을 분석하였다.<sup>14,21)</sup> 이들은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 철의 부동태 상태로 보고, 철의 flade potential 과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 redox potential을 비교하였다. 철의 flade potential (E<sub>F</sub>)은 E<sub>F</sub> = 0.58 - 0.059pH<sup>22)</sup>로 나타낼 수 있는데, A. Hickling 등의 전극은 산성 영역에서 redox potential을 측정할 결과 flade potential과 일치함을 보였다. 따라서, 부동태인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 용해가 일어나려면 활성화되어야 하기 때문에 flade potential 보다 낮은 전위로 이동하는 것이 필요하다. P. D. Allen 등은 프레스법으로 제조한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 전극을 이용하여 cycle voltammetry 실험을 수행하였다.<sup>6)</sup> 이 실험은 1 M의 NaOH 용액에서 이루어졌는데, 2개의 peak가 관찰되었다. 관찰된 실험 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 그들은 이 peak를 Fe(III), Fe(II) 이온들이 격자에서 환원되어 나타나는 것이라고 하였다. Fe-H<sub>2</sub>O 계의 Pourbaix diagram에서 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화 환원 전위는 다음과 같이 주어진다.<sup>23)</sup>



P. D. Allen 등의 실험에서 측정된 전위 값은 약 0, -0.8

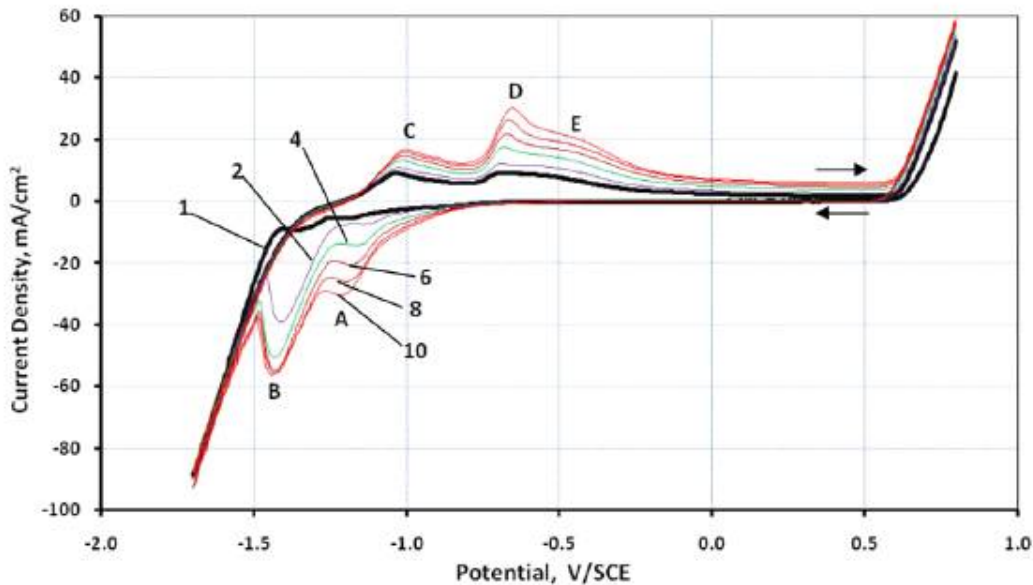
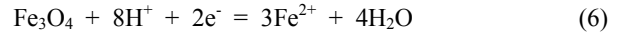


Fig. 5. Ten consecutive cyclic voltammograms of magnetite electrode from ref.<sup>25)</sup>, peak A : H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> + e<sup>-</sup> → H<sub>ads</sub> + OH<sup>-</sup>, peak B : H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> → H<sub>ads</sub> + OH<sup>-</sup> + p<sup>+</sup>, peak C : H<sub>ads</sub> + p<sup>+</sup> → H<sub>ads</sub><sup>+</sup>, peak D : H<sub>ads</sub> + OH<sup>-</sup> + p<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>, peak E : H<sub>ads</sub> + OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub> + e<sup>-</sup>



V<sub>Ag/AgCl</sub> 였고, 1 M NaOH 용액으로 pH=14를 가정하면, 이론적인 전위 값은 -0.383, -0.689 V<sub>Ag/AgCl</sub> 이므로 약간의 편차가 존재한다. 후속 연구에서 전위 변화와 관련된 마그네타이트의 용해 현상을 관찰하였다.<sup>24)</sup> 이들은 후속 연구에서 전류가 높아지면, 마그네타이트 용해가 더 많이 일어나는 것을 확인하였다. 그러나, 이유에 대해서는 복잡한 효과로 인해 해석이 쉽지 않다고 하였다. 그들은 이러한 현상이 표면 구조와 마그네타이트의 반도체적 성질로 인해 일어난다고 추정하였다. 한편, K. S. Jung 등은 0.1 M LiOH 조건에서 마그네타이트 전극의 전기화학적 성질을 측정하였다.<sup>25)</sup> 그들은 마그네타이트 자체는 반응에 참여하지 않고, 용액에 존재하는 이온, 특히 OH<sup>-</sup> 이온의 흡착과 그에 따른 전기화학반응이 일어난다고 하였다. 이들이 실험한 cycle voltammetry 실험 결과를 Fig. 5에 나타냈다. J. W. Halley 등은 1 M NaOH에서 마그네타이트 전극의 cyclic voltammetry를 수행하였는데,<sup>8)</sup> 관찰된 peak를 토대로 염기성 분위기에서 마그네타이트는 반응 (4)가 일어난다고 하였다. 실험 결과와 모의 실험 결과 그래프를 Fig. 6에 나타냈다. A. Rodriguez-Lopez 등은 마그네타이트 나노입자와 흑연의 페이스트를 이용하여 전기화학적 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행하였다.<sup>9)</sup> 이들은 다음과 같은 반응에 의해 마그네타이트

트에서 Fe<sup>2+</sup> 로의 환원적 용해를 가정하였다.



실제 실험 결과에서는 peak가 1개만 나타났고, 가정된 대로 Fe<sup>2+</sup> 형성반응으로 생각하였다. EIS에서는 높은 진동수에서는 마그네타이트의 환원 반응이, 낮은 진동수에서는 수소이온의 환원 반응이 나타남을 보였다. Encinas 등은 1 M HCl 용액에서 마그네타이트/카본 페이스트 전극 (Carbon Paste Electrode, CPE) 을 이용하여 cycle voltammetry 실험을 하였는데,<sup>26)</sup> 한 개의 peak만을 얻었는데, 이것은 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 반응이라고 하였다. C. M. Das 등은 산성 용액에서 탄소강에 코팅된 마그네타이트 전극을 이용하여 전기화학 실험을 수행하였다.<sup>27)</sup> 그들은 마그네타이트와 용액이 큰 반응을 하며, 마그네타이트의 용해가 일어난다고 하였다. F. J. Santos 등은 Encinas 등과 마찬가지로 CPE를 이용하여 1 M HCl 용액에서 실험하였다.<sup>28)</sup> 이들은 2개의 환원 peak를 얻었는데, 이것은 Fe(III)의 환원과 관련 있다고 보고하였다. S. Joiret 등은 1 M NaOH 용액에서 철 표면에 형성되는 산화물 층을 EIS, 전기화학 수정 미세저울 (Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM), 라만 분광기로 분석하였다.<sup>29)</sup> 염기성 용액에서 철

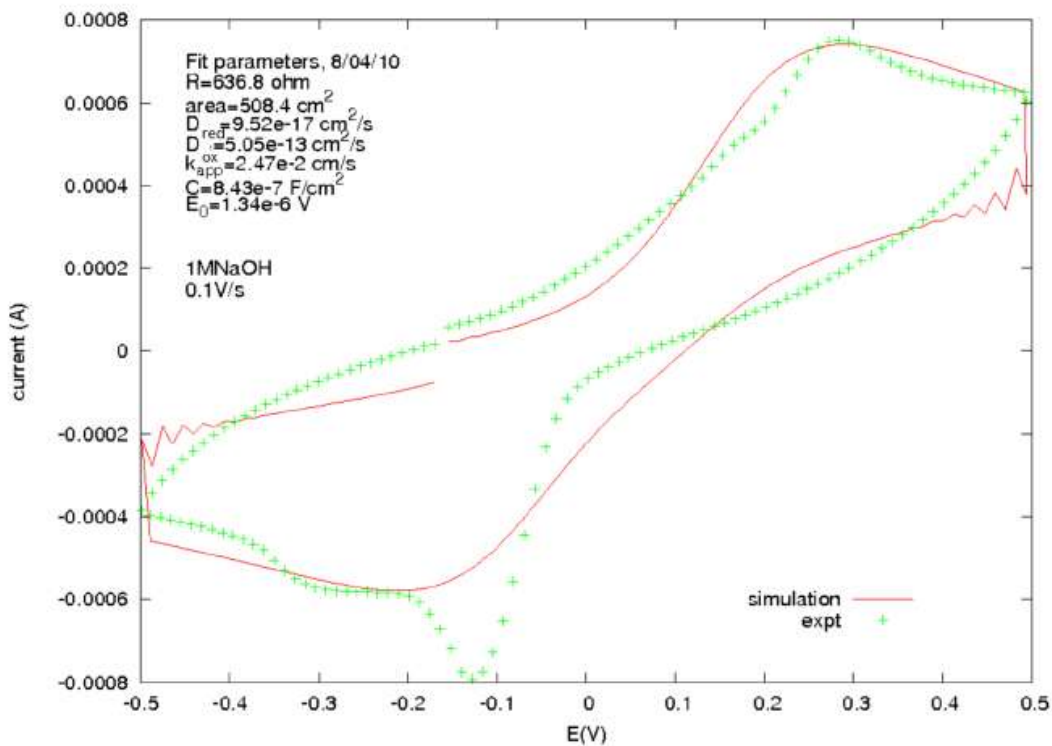


Fig. 6. Cyclic voltammogram of magnetite electrode in 1 M NaOH together with results of a simulation from ref.<sup>8)</sup>

표면에 형성되는 주요 산화물은 마그네타이트로 분석되었고, 철에서 마그네타이트로 가는 중간 형태의 산화물은 FeO 또는 Fe(OH)<sub>2</sub> 임을 관찰하였다. Z. Stanic 등은 산성 용액에서 마그네타이트 CPE를 이용하여 cycle voltammetry 실험을 하였다.<sup>10)</sup> 이들은 관찰 결과 마그네타이트의 산화로 인해 Fe<sup>3+</sup> 가 형성된다고 하였다. G. A. Kozhina 등은 1 M HCl 용액에서 cycle voltammetry 실험을 수행하였다.<sup>11)</sup> 이들은 실험 결과를 분석하여 식(6)과 같은 반응이 일어난다고 보고하였다. 이상으로 여러 조건에서 수행한 마그네타이트의 전기화학 실험 결과들을 살펴보았다. 대다수는 마그네타이트와 용액 조건에 따른 특성을 관찰하였는데, 전기화학 실험과 용해도와의 관계를 얻기 위해서는 마그네타이트 용해 영역의 전위를 인가한 후에 용액 분석을 통해 실제 철 이온의 함량을 측정하는 실험이 필요할 것이다. 또한, 분극 실험을 통한 부식전류 값의 결정에 대한 연구가 부족하여 장래에는 다양한 실험 용액에서 분극 실험이 이루어져야 할 것이다.

#### 4. 요약

지금까지 마그네타이트 전극의 제조 방법과 전기화학적 특성에 대해 살펴보았다. 마그네타이트 전극을 제조하는 방법은 프레스법, 페이스트법, 전기도금법 등이 있으며, 이들의 전기화학 특성은 다음과 같이 정리할 수 있다.

1. Cycle voltammetry 실험을 통하여 애노딕, 캐소딕 분극 방향으로 각각 2개의 peak가 관찰되고, 이것은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 가 Fe(OH)<sub>2</sub>, FeO 등의 중간 산화물 형태를 거쳐 Fe<sup>2+</sup>로 용해되는 반응들이다.
2. 산성 및 중성 용액에서는 마그네타이트의 환원적 용해가, 염기성 용액에서는 헤마타이트로의 산화 반응이 나타난다.
3. 전기화학 실험 결과와 마그네타이트 용해도를 관련시키기 위해서는 마그네타이트 용해가 일어나는 전위에서 실험 후, 용액에서 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 이온들에 대한 분석이 필요하다.

#### References

1. G. J. Bignold, C. H. de Whalley, K. Garbett, R. Garnsey, I. S. Woolsey, D. F. Libarert, R. Sale, Proc. 8th Int.

- Congress on Metallic Corrosion, p. 1548 (1981).
2. P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J. -M. Tarascon, Nat. Mater., **5**, 567 (2006).
3. F. H. Sweeton and C. F. Baes Jr., J. Chem. Thermodyn. **2**, 479 (1970).
4. P. R. Tremanin, R. von Massow, G. R. Shierman, Thermochim. Acta, **19**, 287 (1977).
5. P. R. Tremaine, J. C. LeBlanc, J. of Solution Chem., **9**, 415 (1980).
6. P. D. Allen, N. A. Hampson, J. Electroanal. Chem., **99**, 299 (1979).
7. H. R. Zebardast, S. Rogak, E. Asselin, J. Electrochem. Soc., **159**, B831 (2012).
8. J. W. Halley, A. Schofield, B. Berntson, J. Appl. Phys., **111**, 124911 (2012).
9. A. Rodriguez-Lopez, D. Torres-Torres, J. Mojica-Gomez, C. Estrada-Arteaga, R. Antano-Lopez, Electrochim Acta, **56**, 8078 (2011).
10. Z. Stanic, J. Stepanovic, Z. Simic, Polyhedron, **45**, 43 (2012).
11. G. A. Kozhina, A. N. Ermakov, V. B. Fetisov, A. V. Fetisov, Russ. J. Electrochem **48**, 532 (2012).
12. H. M. Kothari, E. A. Kulp, S. J. Limmer, P. Poizot, E. W. Bohannan, J. A. Switzer, J. Mater. Res., **21**, 293 (2006).
13. S. Mitra, P. Poizot, A. Finke, J. -M. Tarascon, Adv. Funct. Mater., **16**, 2281 (2006).
14. A. Hickling, Electrochim Acta, **18**, 635 (1973).
15. G. R. Puilian, J. Electrochem. Soc., **121**, 42 (1974).
16. Z. Hauptman, Czech. J. Phys. B, **12**, 148 (1962).
17. B. A. Smith, I. G. Austin, J. Cryst. Growth, **1**, 79 (1967).
18. D. C. Dobson, J. W. Linnett, M. M. Rahman, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 2727 (1970).
19. R. M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, VCH, p. 117 (2006).
20. E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, Chem. Phys., **15**, 181 (1947).
21. A. Hickling, D. J. G. Ives, Electrochim Acta, **20**, 63 (1975).
22. K. J. Vetter, Electrochemical Kinetics, 1<sup>st</sup> English ed., Academic Press, p. 748, London (1967).
23. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press (1966).
24. P. D. Allen, N. A. Hampson, G. J. Bignold, Surf. Tech., **12**, 199 (1981).
25. K. S. Jung, L. Pierrefeu, Corros. Sci., **52**, 817 (2010).
26. P. Encinas, L. Lorenzo, M. L. Tascon, M. D. Vazquez, P. Sanchez-Batanero, J. Electroanal. Chem., **371**, 161 (1994).
27. C. M. Das, M. Sudersanan, J. Appl. Electrochem, **33**, 333 (2003).
28. F. J. Santos, L. C. Varanda, L. C. Ferracin, M. Jafelicci, Jr., J. Phys. Chem. C, **112**, 5301 (2008).
29. S. Joiret, M. Keddou, X. R. Novoa, M. C. Perez, C. Rangel, H. Takenouti, Cement. Concr. Compos., **24**, 7 (2002).