

# 납 산화피막 전극의 특성과 다이소부틸니트로소아민의 전극반응성

黃 金 小

부산수산대학 식품공학과

## Characteristics of Lead Anodic Films Formed in Aqueous Solutions and Reactivities of Di-iso-butylnitrosoamine in Sea Water

Kum-Sho HWANG

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Busan, Namgu, Busan, 601-01 Korea

The cathodic reactions of lead anodic films formed in phosphoric acid, oxalic acid and sodium hydroxide solutions and the reactivities of Di-iso-butylnitrosoamine (DBNA) in sea water at 15~35°C were studied by means of constant current-potential method.

Besides, various constants and thermodynamic quantities obtained in the experiment were also described to explain the reactivities of protons that entered in the anodic film by being transferred across the metal-oxide interface.

The electrode reactions of lead anodic film formed in sodium hydroxide solution in 60mM DBNA + 0.5M NaCl did not occur because of complete insulator formed on anodic film.

The values of  $(\partial \Delta E_H / \partial T)_{i=const}$  estimated with lead anodic films formed in phosphoric acid in 60mM DBNA + 0.5M NaCl and 60mM DBNA + 6‰ sea water were  $-0.006 \text{ V}/^\circ\text{C}$  and  $-0.005 \text{ V}/^\circ\text{C}$ , thus being nearly coincided, but the values of  $(\partial E_0 / \partial T)_{i=0}$  were  $0.002 \text{ V}/^\circ\text{C}$  and  $-0.002 \text{ V}/^\circ\text{C}$ , being completely inverted.

### 서 론

금속 산화피막이 전극으로서 갖는 성질은 산화피막의 종류, 금속별 산화피막의 조직, 전류밀도, 전압, 및 온도등에 따라 변화한다. Hwang(1981)은 0.5M NaCl 수용액과 9‰해수에서 금속별 산화피막, 전류밀도등의 변화에 따른 산화피막 전극의 특성과 DBNA의 반응성을 potential drop 방법과 galvanostatic 방법으로 연구하였다. 본 연구는 산화피막 전극들의

특성과 DBNA의 반응성을 더욱 조사하기 위해 인산, 수산, 및 수산화나트륨 수용액에서 만들어진 각종 산화피막 전극을 사용하고, 온도를 15°C에서 35°C 까지 5°C 간격으로 변화시키며, constant current-potential 방법으로 실험하여 NaCl 수용액, 해수, 및 억제제 DBNA를 첨가한 해수에서 산화피막 전극의 특성을 밝히는데 필요한 기초자료로써 몇가지 상수 및 열역학적 값들을 구하였다. 그리고 실험방법(Hwang, 1976; Våland, 1980)은 상법에 따랐다(Park et al., 1979; Itoi et al.; 1980).

이 론

수용액에서 양성자가 전해질과 산화피막간의 경계를 우선 투과한 후, 산화피막층까지 완전히 통과하여 금속과 산화피막 전극간에 새로운 제2종의 전극형성(Koryta et al., 1970)으로 양성자는 제1단계 흡착환원반응을 하게 된다(Hwang, 1981). 양성자의 제1단계 환원반응이 일어나는데 필요한 기전력이 산화피막과 전해질간의 경계면은 통과할 때와 산화피막층을 투과할 때, 혹은 이 두 경계면과 산화피막층들을 모두 투과하는데 사용된다고 가정할 때, 반응속도는

$$i = k' \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \Delta E_{H^+}\right) \quad (1)$$

(1)식에서  $k'$ 는 겉보기 속도상수이고,  $k' = k(H^+)$ ,  $H^+$ 는 산화피막층 내부까지 투과한 양성자의 농도,  $\Delta G^\ddagger$ 는 활성화상태에서 화학자유에너지,  $\Delta E_{H^+}$ 는 양성자가 산화피막층 내부에서 제1단계 환원반응 할 때 갖는 과전압, 즉, 제1단계 환원반응에서 제2단계 환원반응으로 전이 하는데 필요한 전압(transfer potential), 경계면에서 charge transfer reaction이 일어나면 상수  $\beta$ 는  $\alpha n$ 과 같고,  $\alpha$ 는 symmetry factor 이고, 그밖의 기호들은 일반적인 의미를 갖는다 (Våland, 1980).

(1)식의 활성화상태의 화학자유에너지는

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (2)$$

(2)식을 (1)식에 대입해서 정리하면,

$$i = k' \exp\left(-\frac{[\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger]}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \Delta E_{H^+}\right) \quad (3)$$

(3)식을 반응속도와 온도의 관계로 나타내면,

$$i_{ni} = \left(i_{nk'} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) - \frac{1}{R} (\Delta H^\ddagger - \beta F \Delta E_{H^+}) \frac{1}{T} \quad (4)$$

혹은

$$\Delta E_{H^+} = \frac{1}{\beta F} \Delta H^\ddagger - \left[\frac{R}{\beta F} (i_{nk'} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - i_{ni})\right] T \quad (5)$$

본 연구의 결과,  $\Delta E_{H^+}$ 와 온도간에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\Delta E_{H^+} = A + \left(\frac{\partial \Delta E_{H^+}}{\partial T}\right)_{i=const} T \quad (6)$$

외부에서 기전력을 가하지 않아도 산화피막 전극은 평형전압  $E_0$ 를 가지며,  $F_0$ 와 온도의 관계는

$$E_0 = A' + \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{i=0} T \quad (7)$$

(6)식과 (7)식에서

$$\begin{aligned} \Delta E_{H^+} &= E_0 + \left(\frac{\partial \Delta E_{H^+}}{\partial T}\right)_{i=const} T \\ &= A' + \left[\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{i=0} + \left(\frac{\partial \Delta E_{H^+}}{\partial T}\right)_{i=const}\right] T \quad (8) \end{aligned}$$

(5)식과 (9)식으로부터 (10)식과 (11)식이 성립된다.

$$\begin{aligned} &-\left[\frac{R}{\beta F} (i_{nk'} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - i_{ni})\right] \\ &= \left[\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_{i=0} + \left(\frac{\partial \Delta E_{H^+}}{\partial T}\right)_{i=const}\right] T \quad (9) \end{aligned}$$

$$A' = \frac{1}{\beta T} \Delta H^\ddagger \quad (10)$$

(11)식의  $\frac{\Delta H^\ddagger}{\beta}$  값을 (11)식의 기울기에 대입하여  $\beta$  값을 구한다. 또 이  $\beta$  값을 (11)식에 대입하여  $\Delta H^\ddagger$  값을 구하고,  $\Delta G^\ddagger$ 와  $\Delta H^\ddagger$  값을 앞으로써  $\Delta S^\ddagger$  값, 및  $\Delta G^\ddagger$  값으로부터 평형정수  $K^\ddagger$  값도 구할 수 있다.

결과 및 고찰

1. 산화 피막전극의 특성

해수에서 산화 피막전극들의 특성과 DBNA의 음극 반응성을 조사하기 위하여 constant current-potential 방법으로 실험하였다(Table 1~15 참조).

인산수용액에서 만들어진 납 산화 피막전극을 사용했을 때 (Fig.1 참조), 온도 15°C와 25°C 범위에서 0.5M NaCl 수용액중의 양성자는 제1단계 환원반응을 하였다. 그러나 온도가 30°C 이상이면 제2단계 환원반응이 분명히 나타났다. 이와 비슷한 경향이 6%해수에서도 나타나서 15°C와 20°C에서 양성자에 의한 제1단계 환원반응이 일어났고, 25°C 이상에서는 제2단계 환원반응이 나타났다. 0.5M NaCl 수용액과 6%해수에 60mM DBNA를 첨가했을 때, 15°C와 20°C에서 억제제 DBNA의 환원반응이 일어나기 보다는 수용액중의 양성자가 환원됨으로써 제1단계 파가 생겼다. 그러나 30°C에서 억제제 DBNA의 첨가 유무에는 관계없이 0.5M NaCl과 해수에서 제2단계 환원파가 생겼다.

수산 수용액에서 만들어진 납산화피막 전극을 사용했을 때 (Fig.2 참조) 온도 15~30°C 범위에서 0.5M NaCl 수용액중의 양성자는 제1단계 환원반응을 하였으나, 0.5M NaCl 수용액에 DBNA를 첨가한 전극 반응은 일어나지 않았다. 이 현상은 억제제 DBNA가 수산 산화피막과 결합하여 위치 겹침체를 형성 한것 같다. 6% 해수에서 산화피막 전극은 0.5M NaCl 수용액처럼 주로 제1단계 환원반응이 일어났다. 그러나

Table 1.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in phosphoric acid at 15°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M‰ NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.12 <sup>10-5</sup>	0.6174	3.57 <sup>10-5</sup>	0.6326	2.86 <sup>10-5</sup>	0.6296	2.86 <sup>10-5</sup>	0.1803
4.69 "	0.6202	5.36 "	0.6583	4.29 "	0.6522	4.29 "	0.1970
6.25 "	0.5865	7.14 "	0.6718	5.71 "	0.6639	5.71 "	0.2093
7.81 "	0.6704	8.93 "	0.6851	7.14 "	0.6671	7.14 "	0.2175
9.38 "	0.6768	10.71 "	0.7118	8.57 "	0.6818	8.57 "	0.2362
1.04 <sup>10-4</sup>	0.6864	1.19 <sup>10-4</sup>	0.7064	0.95 <sup>10-4</sup>	0.6891	0.95 <sup>10-4</sup>	0.2398
1.56 "	0.7001	1.79 "	0.7280	1.43 "	0.7043	1.43 "	0.2582
2.08 "	0.7086	2.38 "	0.7428	1.90 "	0.7171	1.90 "	0.2707
2.60 "	0.7179	2.98 "	0.7617	2.38 "	0.7327	2.38 "	0.2918
3.13 "	0.7282	3.57 "	0.7752	2.86 "	0.7426	2.86 "	0.3097

Table 2.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in phosphoric acid at 20°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.12 <sup>10-5</sup>	0.5298	3.57 <sup>10-5</sup>	0.5270	2.86 <sup>10-5</sup>	0.6542	2.86 <sup>10-5</sup>	0.1517
4.29 "	0.5170	5.36 "	0.5489	4.29 "	0.6743	4.29 "	0.1742
6.25 "	0.5522	7.14 "	0.5649	5.71 "	0.6891	5.71 "	0.1895
7.91 "	0.0276	8.93 "	0.5743	7.14 "	0.7050	7.14 "	0.2034
9.38 "	0.0396	10.71 "	0.5940	8.57 "	0.7136	8.57 "	0.2172
1.04 <sup>10-4</sup>	0.0455	1.19 <sup>10-4</sup>	0.6191	0.95 <sup>10-4</sup>	0.7203	0.95 <sup>10-4</sup>	0.2349
1.56 "	0.0641	1.79 "	0.6659	1.43 "	0.7390	1.43 "	0.2662
2.08 "	0.0763	2.38 "	0.6851	1.90 "	0.7500	1.90 "	0.2872
2.60 "	0.0826	2.98 "	0.6459	2.38 "	0.7594	2.38 "	0.3055
3.13 "	0.0936	3.57 "	0.6757	2.86 "	0.7678	2.86 "	0.3190

Table 3.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in phosphoric acid at 25°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.12 <sup>10-5</sup>	0.1002	3.57 <sup>10-5</sup>	8.9620	2.86 <sup>10-5</sup>	0.1174	2.86 <sup>10-5</sup>	0.1144
4.96 "	0.1226	5.36 "	13.5450	4.29 "	0.1314	4.29 "	0.1348
6.25 "	0.1356	7.14 "	17.9970	5.71 "	0.1586	5.71 "	0.1534
7.81 "	0.1319	8.93 "	22.5890	7.14 "	0.1586	7.14 "	0.1515
9.38 "	0.1463	10.71 "	26.9620	8.57 "	0.1673	8.57 "	0.1664
1.04 <sup>10-4</sup>	0.1562	1.19 <sup>10-4</sup>	24.6400	0.95 <sup>10-4</sup>	0.1723	0.95 <sup>10-4</sup>	0.1756
1.04 "	0.1782	1.79 "	37.0070	1.43 "	0.2014	1.43 "	0.2089
2.08 "	0.1984	2.38 "	48.9110	1.90 "	0.2346	2.60 "	0.2187
2.60 "	0.2187	2.98 "	61.0640	2.38 "	0.2215	2.38 "	0.2278
3.13 "	0.2229	3.57 "	73.3200	2.86 "	0.2312	2.86 "	0.2645

Table 4.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in phosphoric acid at 30°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.12 <sup>10-5</sup>	-0.4309	3.57 <sup>10-5</sup>	8.9450	2.86 <sup>10-5</sup>	0.0973	2.86 <sup>10-5</sup>	0.1106
4.69 "	-0.3975	5.36 "	13.4800	4.29 "	0.1134	4.29 "	0.1248
6.25 "	-0.3492	7.14 "	17.8600	5.71 "	0.1234	5.71 "	0.1410
7.81 "	-0.3183	8.93 "	22.5690	7.14 "	0.1345	7.14 "	0.1473
9.38 "	-0.2629	10.71 "	26.8540	8.57 "	0.1466	8.57 "	0.1594
1.04 <sup>10-4</sup>	-0.4451	1.19 <sup>10-4</sup>	24.4230	0.95 <sup>10-4</sup>	0.1523	0.95 <sup>10-4</sup>	0.1680
1.56 "	-0.4115	1.79 "	37.0410	1.43 "	0.1754	1.43 "	0.1944
2.08 "	-0.3659	2.38 "	47.8510	1.90 "	0.1976	1.90 "	0.2254
2.60 "	-0.3339	2.98 "	0.3510	2.38 "	0.2254	2.38 "	0.2468
3.13 "	-0.2787	3.57 "	0.4010	2.86 "	0.2366	2.86 "	0.2680

Table 5.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in phosphoric acid at 35°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.12 <sup>10-5</sup>	-0.0160	3.57 <sup>10-5</sup>	-0.1932	2.86 <sup>10-5</sup>	0.0858	2.86 <sup>10-5</sup>	0.0807
4.69 "	-0.6650	5.36 "	-0.1961	4.29 "	0.1095	4.29 "	0.1949
6.25 "	-0.0096	7.14 "	-0.1900	5.71 "	0.1227	5.71 "	0.1099
7.81 "	-0.0029	8.93 "	-0.0680	7.14 "	0.1357	7.14 "	0.3252
9.38 "	-0.0099	10.71 "	-0.2003	8.57 "	0.1448	8.57 "	0.3395
1.04 <sup>10-4</sup>	-0.0308	1.19 <sup>10-4</sup>	-0.2828	0.95 <sup>10-4</sup>	0.1527	0.95 <sup>10-4</sup>	0.3544
1.56 "	0.0485	1.79 "	-0.1919	1.43 "	0.1882	1.43 "	0.3729
2.08 "	0.0828	2.38 "	-0.1202	1.90 "	0.2115	1.90 "	0.3881
2.60 "	0.0787	2.98 "	0.0898	2.38 "	0.2366	2.38 "	0.4188
3.13 "	0.0917	3.75 "	0.1031	2.86 "	0.2508	2.86 "	0.4380

Table 6.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in oxalic acid at 15°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +0.5M NaCl	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
2.86 <sup>10-5</sup>	0.6318	4.00 <sup>10-5</sup>	0.6531	—	—	3.12 <sup>10-5</sup>	0.1945
4.29 "	0.6384	6.00 "	0.6654	—	—	4.69 "	0.2086
5.71 "	0.6481	8.00 "	0.6713	—	—	6.25 "	0.2212
7.14 "	0.6469	10.00 "	0.6767	—	—	7.18 "	0.2239
8.57 "	0.6680	12.00 "	0.6821	—	—	9.38 "	0.2366
0.95 <sup>10-4</sup>	0.6705	1.33 <sup>10-4</sup>	0.6891	—	—	1.04 <sup>10-4</sup>	0.2408
1.43 "	0.6778	2.00 "	0.7088	—	—	1.56 "	0.2525
1.90 "	0.6840	2.67 "	0.7230	—	—	2.08 "	0.2612
2.38 "	0.7026	3.33 "	0.7466	—	—	2.60 "	0.2768
2.86 "	0.7065	4.00 "	0.7640	—	—	3.13 "	0.2921

납 산화피막 전극의 특성과 디이소부틸니트로소아민의 전극반응성

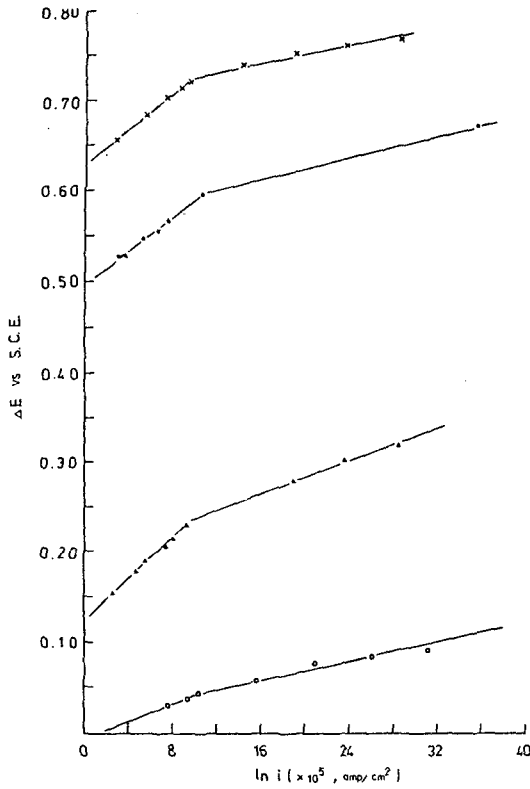


Fig. 1.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrodes formed in phosphoric acid at 20°C. ○—○: 0.5M NaCl, ●—●: 6% sea water, ×—×: 60mM DBNA + 0.5NaCl, ▲—▲: 60mM DBNA + 6% sea water.

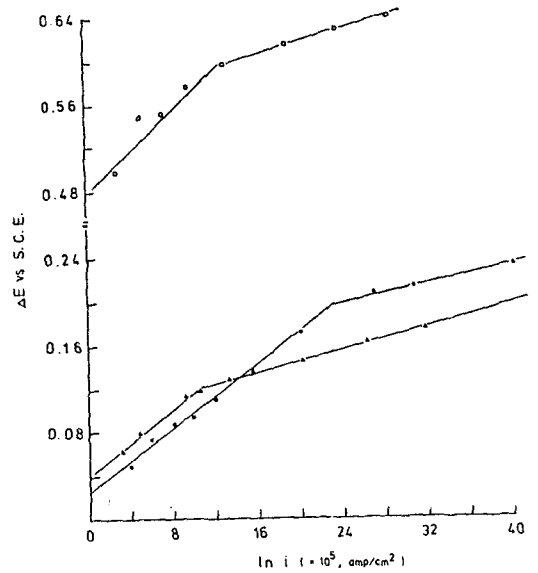


Fig. 2.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrodes formed in oxalic acid at 20°C. ○—○: 0.5M NaCl, ●—●: 6% sea water, ×—×: 60mM DBNA + 0.5M NaCl, ▲—▲: 60mM DBNA + 6% sea water.

Table 7.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in oxalic acid at 20°C

0.5M NaCl		6% Sea water		60mM DBNA + 0.5M NaCl		60mM DBNA + 6% Sea water	
ln i	$\Delta E$	ln i	$\Delta E$	ln i	$\Delta E$	ln i	$\Delta E$
$2.86^{10^{-5}}$	0.4996	$4.00^{10^{-5}}$	0.0497	—	—	$3.12^{10^{-5}}$	0.0621
4.29 "	0.5283	6.00 "	0.0793	—	—	4.69 "	0.0785
5.17 "	0.5457	8.00 "	0.0888	—	—	6.25 "	0.0912
7.14 "	0.5463	10.00 "	0.0928	—	—	7.81 "	0.1012
8.57 "	0.5165	12.00 "	0.1108	—	—	9.38 "	0.1102
$0.95^{10^{-4}}$	0.5757	$1.33^{10^{-4}}$	0.1285	—	—	$1.04^{10^{-4}}$	0.1161
1.43 "	0.5974	2.00 "	0.1721	—	—	1.56 "	0.1317
1.90 "	0.6135	2.67 "	0.1994	—	—	2.08 "	0.1440
2.38 "	0.6270	3.33 "	0.2107	—	—	2.60 "	0.1639
2.86 "	0.6385	4.00 "	0.2317	—	—	3.13 "	0.1753

Table 8.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in oxalic acid at 25°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
2.85 <sup>10-5</sup>	0.6321	4.00 <sup>10-5</sup>	0.0943	—	—	3.12 <sup>10-5</sup>	0.1267
4.29 "	0.6530	6.00 "	0.1170	—	—	4.69 "	0.1466
5.71 "	0.6731	8.00 "	0.1401	—	—	6.25 "	0.1605
7.14 "	0.6903	10.00 "	0.1832	—	—	7.81 "	0.1659
8.57 "	0.7044	12.00 "	0.2011	—	—	9.38 "	0.1778
0.95 <sup>10-4</sup>	0.7107	1.33 <sup>10-4</sup>	0.2110	—	—	1.04 <sup>10-4</sup>	0.1847
1.43 "	0.7407	2.00 "	0.2728	—	—	1.56 "	0.2048
1.90 "	0.7572	2.67 "	0.1353	—	—	2.08 "	0.2210
2.38 "	0.7672	3.33 "	0.3641	—	—	2.60 "	0.2496
2.86 "	0.7770	4.00 "	0.3732	—	—	3.13 "	0.2624

Table 9.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in oxalic acid at 30°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Seaw ater	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
2.85 <sup>10-5</sup>	0.6151	4.00 <sup>10-5</sup>	0.0172	—	—	3.12 <sup>10-5</sup>	0.1048
4.29 "	0.6320	6.00 "	0.0244	—	—	4.69 "	0.1225
5.71 "	0.6492	8.00 "	0.0385	—	—	6.25 "	0.1326
7.14 "	0.3672	10.00 "	0.1217	—	—	7.81 "	0.1435
8.57 "	0.4522	12.00 "	0.1505	—	—	9.38 "	0.1588
0.95 <sup>10-4</sup>	0.5153	1.33 <sup>10-4</sup>	0.1695	—	—	1.04 <sup>10-4</sup>	0.1588
1.43 "	0.5662	2.00 "	0.2535	—	—	1.56 "	0.1827
1.90 "	0.6121	2.67 "	0.2960	—	—	2.08 "	0.1990
2.38 "	0.7553	3.33 "	0.3232	—	—	2.60 "	0.2242
2.86 "	0.7733	4.00 "	0.3628	—	—	3.13 "	0.2392

Table 10.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in oxalic acid at 35°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
2.85 <sup>10-5</sup>	-0.0934	4.00 <sup>10-5</sup>	-0.1128	—	—	3.12 <sup>10-5</sup>	0.0495
4.29 "	-0.1662	6.00 "	-0.0935	—	—	4.69 "	0.0643
5.71 "	-0.1072	8.00 "	-0.0768	—	—	6.25 "	0.0777
7.14 "	-0.0612	10.00 "	-0.0466	—	—	7.81 "	0.0546
8.57 "	-0.0368	12.00 "	-0.0319	—	—	9.38 "	0.0787
0.95 <sup>10-4</sup>	-0.0245	1.33 <sup>10-4</sup>	-0.0188	—	—	1.04 <sup>10-4</sup>	0.0854
1.43 "	-0.0008	2.00 "	0.0318	—	—	1.56 "	0.1091
1.90 "	0.0256	2.67 "	0.1272	—	—	2.08 "	0.1284
2.38 "	0.0454	3.33 "	0.1438	—	—	2.60 "	0.1553
2.86 "	0.0679	4.00 "	0.1832	—	—	3.13 "	0.1723

납 산화피막 전극의 특성과 디이소부틸니트로소아민의 전극반응성

Table 11.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide at 15°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.33 <sup>10-5</sup>	0.6346	5.08 <sup>10-5</sup>	0.6145	3.57 <sup>10-5</sup>	0.1510	4.00 <sup>10-5</sup>	0.1466
5.00 "	0.6520	7.50 "	0.6354	5.36 "	0.1636	6.00 "	0.1739
6.68 "	0.6752	10.00 "	0.6620	7.14 "	0.1770	8.00 "	0.1959
8.33 "	0.6172	12.50 "	0.6600	8.93 "	0.1858	10.00 "	0.2013
10.00 "	0.4746	15.00 "	0.6850	0.71 "	0.1983	12.00 "	0.2353
1.11 <sup>10-4</sup>	0.6213	1.67 <sup>10-4</sup>	0.7137	1.19 <sup>10-4</sup>	0.2069	1.35 <sup>10-4</sup>	0.2517
1.67 "	0.6643	2.50 "	0.8359	1.79 "	0.2221	2.00 "	0.2963
2.22 "	0.6962	3.33 "	0.9456	2.38 "	0.2368	2.67 "	0.3321
2.78 "	0.6079	4.17 "	0.0699	2.98 "	0.2759	3.33 "	0.4087
3.33 "	0.6632	5.00 "	0.1950	3.57 "	0.3141	4.00 "	0.4995

Table 12.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide at 20°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.33 <sup>10-5</sup>	8.9760	5.00 <sup>10-5</sup>	0.1581	3.57 <sup>10-5</sup>	0.0462	4.00 <sup>10-5</sup>	8.6509
5.00 "	13.5780	7.50 "	0.1845	5.36 "	0.0656	6.00 "	13.1564
6.68 "	17.9360	10.00 "	0.2053	7.14 "	0.0822	8.00 "	17.5984
8.33 "	22.6960	12.00 "	0.2102	8.93 "	0.0963	10.00 "	22.2104
10.00 "	27.0230	15.00 "	0.2367	10.71 "	0.1122	12.00 "	26.6864
1.11 <sup>10-4</sup>	24.8500	1.67 <sup>10-4</sup>	0.2592	1.19 <sup>10-4</sup>	0.1205	1.33 <sup>10-4</sup>	24.0864
1.67 "	37.0540	2.50 "	0.2992	1.79 "	0.1411	2.00 "	36.7964
2.22 "	49.0460	3.33 "	0.4302	2.38 "	0.1732	2.67 "	49.1544
2.78 "	62.3840	4.17 "	0.5169	2.89 "	0.1955	3.33 "	61.6894
3.33 "	74.7930	5.00 "	0.6806	3.57 "	0.2532	4.00 "	73.7964

Table 13.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide at 25°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.33 <sup>10-5</sup>	9.1010	5.00 <sup>10-5</sup>	0.1385	3.57 <sup>10-5</sup>	0.1750	4.00 <sup>10-5</sup>	8.6774
5.00 "	13.6320	0.750 "	0.1616	5.36 "	0.1948	6.00 "	13.1274
6.68 "	17.8910	10.00 "	0.1853	7.14 "	0.2111	8.00 "	17.4084
8.33 "	22.540	12.50 "	0.2366	8.93 "	0.2329	10.00 "	21.9394
10.00 "	27.2030	15.00 "	0.2698	10.71 "	0.2440	12.00 "	26.1384
1.11 <sup>10-4</sup>	24.6900	1.67 <sup>10-4</sup>	0.2974	1.19 <sup>10-4</sup>	0.2499	1.33 <sup>10-4</sup>	23.5574
1.67 "	37.5900	2.50 "	0.3780	1.79 "	0.2720	2.00 "	35.7924
2.22 "	49.3330	3.33 "	0.4943	2.38 "	0.2911	2.67 "	46.6384
2.78 "	62.2500	4.17 "	0.5598	2.98 "	0.3273	3.33 "	60.7844
3.33 "	74.6770	5.00 "	0.6552	3.57 "	0.3531	4.00 "	72.7324

Table 14.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide at 30°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.33 <sup>10-5</sup>	9.1510	5.00 <sup>10-5</sup>	0.1464	3.57 <sup>10-5</sup>	0.1263	4.00 <sup>10-5</sup>	8.2833
5.00 "	13.5710	7.50 "	0.1621	5.36 "	0.1623	6.00 "	12.0603
6.68 "	17.9330	10.00 "	0.1824	7.14 "	0.1816	8.00 "	16.2203
8.33 "	22.621	12.50 "	0.2215	8.93 "	0.2160	10.00 "	20.9943
10.00 "	27.0450	15.00 "	0.2501	10.71 "	0.2333	12.00 "	24.9943
1.11 <sup>10-4</sup>	24.6100	1.67 <sup>10-4</sup>	0.2670	1.19 <sup>10-4</sup>	0.2438	1.33 <sup>10-4</sup>	22.3782
1.67 "	37.2510	2.50 "	0.3262	1.79 "	0.2777	2.00 "	33.3693
2.22 "	49.1400	3.33 "	0.3774	2.38 "	0.2963	2.67 "	44.9283
2.78 "	62.3970	4.17 "	0.4146	2.98 "	0.3489	3.33 "	46.53.3
3.33 "	74.3500	5.00 "	0.3667	3.57 "	0.3667	4.00 "	59.1503

Table 15.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide at 35°C

0.5M NaCl		6‰ Sea water		60mM DBNA +0.5M NaCl		60mM DBNA +6‰ Sea water	
$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$	$\ln i$	$\Delta E$
3.33 <sup>10-5</sup>	8.9600	5.00 <sup>10-5</sup>	0.5933	3.57 <sup>10-5</sup>	7.1089	4.00 <sup>10-5</sup>	0.1806
5.00 "	13.4340	7.50 "	0.6197	5.36 "	-0.1671	6.00 "	0.1609
6.68 "	17.6750	10.00 "	0.6477	7.14 "	-0.1895	8.00 "	0.1030
8.33 "	21.6570	12.50 "	5.2250	8.93 "	0.1058	10.00 "	0.1647
1.11 <sup>10-4</sup>	24.2400	1.67 <sup>10-4</sup>	10.4530	1.19 <sup>10-4</sup>	9.1999	1.33 <sup>10-4</sup>	0.1867
1.67 "	36.8070	2.50 "	14.9950	1.79 "	12.8089	2.99 "	0.2301
2.22 "	48.8800	3.33 "	—	2.88 "	19.9639	2.67 "	0.0671
2.78 "	61.0980	4.17 "	—	2.98 "	—	3.33 "	0.3413
3.33 "	74.0300	5.00 "	—	3.57 "	—	4.00 "	0.3213

Table 16. Balance potential( $E_0$ ) and transfer potential of proton ( $\Delta E_{H^+}$ ) obtained with lead anodic film electrode formed in phosphoric acid at 15~35°C

Solutions		15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
0.5M NaCl	$\Delta E_{H^+}$	-0.6820	-0.0420	-0.1360	51.7000	-0.0300
	$E_0$	0.0000	-0.1094	-0.5402	-0.5212	-0.6670
6‰ Sea water	$\Delta E_{H^+}$	-0.7220	-0.5910	-0.4100	-11.600	-0.1980
	$E_0$	0.0000	-0.1000	0.0000	0.0000	-0.5310
60mM DBNA + 0.5M NaCl	$\Delta E_{H^+}$	-0.6870	-0.7250	-0.2000	-0.1470	-0.1500
	$E_0$	0.0000	0.0000	-0.5326	-0.5167	-0.5083
60mM DBNA + 6‰ Sea water	$\Delta E_{H^+}$	-0.2360	-0.2350	-0.1580	-0.1670	-0.5700
	$E_0$	-0.4660	-0.4768	-0.5055	-0.5000	-0.2791



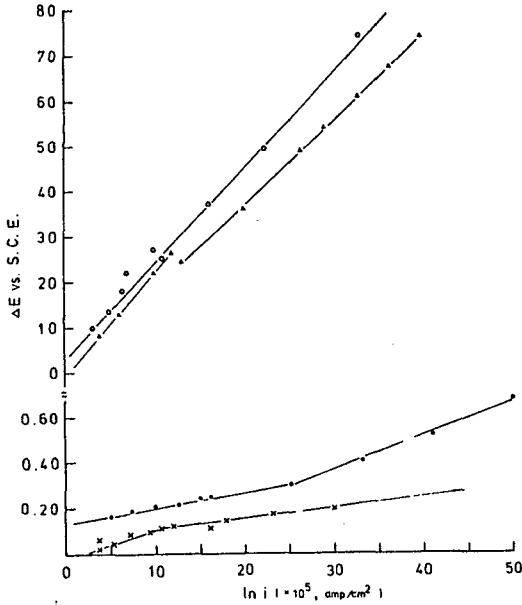


Fig. 3.  $\Delta E/\ln i$  relations obtained with lead anodic film electrodes formed in sodium hydroxide at 20°C. ○—○: 0.5M NaCl, ●—●: 6% sea water, ×—×: 60mM DBNA + 0.5M NaCl, ▲—▲: 60mM DBNA + 6% sea water.

DBNA를 첨가하고 음극반응 시키면 6%해수보다 대체로 전류변화에 따른 전압변화가 직선성이 나타난다.

수산화나트륨 수용액에서 만들어진 납산화 피막전극을 사용했을 때(Fig. 3 참조), 온도 15°C와 20°C에서 0.5M NaCl 수용액중의 양성자는 급하게 변화하는 제1단계 환원반응이 일어났으나 DBNA를 첨가하면 완만한 환원반응을 하였다. 이 현상은 6% 해수에서도 나타났다. 그리고 0.5M NaCl 수용액이 35°C에서 제2단계 환원반응이 생겼고, 억제제 DBNA를 첨가하면 제1단계 환원반응이 일어났다. 6% 해수에 억제제 DBNA를 첨가한 경우 2단계 환원반응이었다.

2.  $\Delta E_{H^+}$ 와  $E_0$ 값의 측정

납산화피막 전극이 수용액에서 갖는 평형전압  $E_0$ 와 양성자가 용액 태반에서 산화 피막층을 투과하여 환원반응 한후 다시 제2단계 환원반응이 일어나는 전압 즉, 양성자의 전이전압  $\Delta E_{H^+}$ 는 Table 16~18과 같다. 대체로 수용액에서 온도가 증가함에 따라  $\Delta E_{H^+}$  값이 직선적으로 변화하였다(Fig. 5). 특히 해수에서와 해수에 억제제 DBNA를 첨가했을 때를 서로 비교하면 (Fig. 6과 Fig. 7 참조), 인산 수용액에서 만들어진 산화피막에 DBNA가 억제제 구실 (Evans,

Table 17. Balance potential ( $E_0$ ) and transfer potential of proton ( $\Delta E_{H^+}$ ) obtained with lead anodic film electrode formed in oxalic acid at 15~35°C

Solutions		15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
0.5M NaCl	$\Delta E_{H^+}$	—	-0.5960	-0.7260	—	—
	$E_0$	0.0000	-0.1148	0.0000	0.0000	-0.7011
6% Sea water	$\Delta E_{H^+}$	—	-0.1980	-0.2080	-0.0330	-0.0520
	$E_0$	0.0000	-0.5832	-0.4819	-0.4995	-0.7098
60mM DBNA + 0.5M NaCl	$\Delta E_{H^+}$	—	—	—	—	—
	$E_0$	—	—	—	—	—
60mM DBNA + 6% Sea water	$\Delta E_{H^+}$	—	-0.1200	-0.1980	-0.1480	-0.0680
	$E_0$	-0.4112	-0.5438	-0.4682	-0.4842	-0.5196

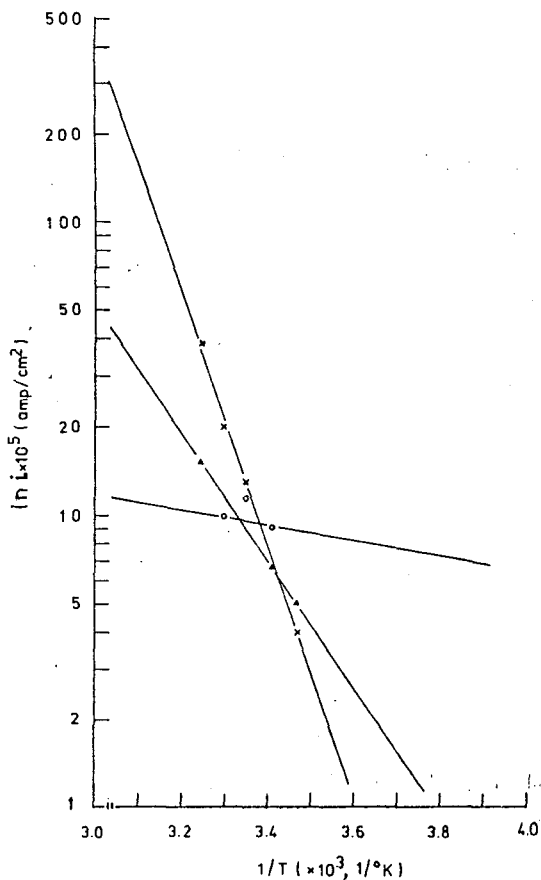


Fig. 4  $\ln i$  vs.  $1/T$  plots of 60mM DBNA + 6% sea water at first step reduction ( $i_i = 6 \times 10^{-5}$  amp/cm<sup>2</sup>). ▲-▲: lead anodic film electrode formed in phosphoric acid, ×-×: lead anodic film electrode formed in oxalic acid, ○-○: lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide.

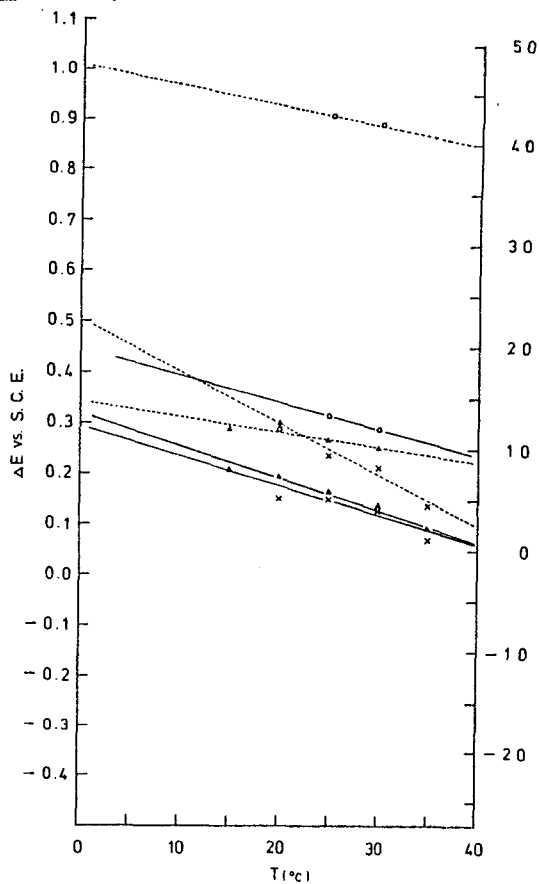


Fig. 5  $\Delta E$  vs.  $T$  plots of 60mM DBNA + 6% sea water of first step reduction (—,  $6 \times 10^{-5}$  amp/cm<sup>2</sup>) and second step reduction (···,  $24 \times 10^{-5}$  amp/cm<sup>2</sup>), ▲: lead anodic film electrodes, ×: lead anodic film electrodes formed in phosphoric acid, ○: lead anodic film electrodes formed in sodium hydroxide.

Table 18. Balance potential ( $E_0$ ) and transfer potential of proton ( $\Delta E_{H^+}$ ) obtained with lead anodic film electrode formed in sodium hydroxide at 15~35°C

Solutions		15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
0.5M NaCl	$\Delta E_{H^+}$	—	—	—	-19.500	—
	$E_0$	0.0900	-0.1070	0.0000	0.0000	-0.2000
6% Sea water	$\Delta E_{H^+}$	-0.6800	-0.3150	—	—	—
	$E_0$	0.0000	-0.4528	-0.4830	-0.4668	0.0000
60mM DBNA + 0.5M NaCl	$\Delta E_{H^+}$	—	-0.1200	-28.800	-21.300	—
	$E_0$	-0.4630	-0.5708	-0.4671	-0.4947	-0.5201
60mM DBNA + 6% Sea water	$\Delta E_{H^+}$	—	-22.000	-19.800	-0.7200	—
	$E_0$	0.4467	-0.5736	-0.4616	-0.4697	-0.4889

Table 19. Various constants and thermodynamic quantities calculated from the experimental equations

Solutions	Formed anodic film electrodes	$A \left( \frac{\partial \Delta E_H^+}{\partial T} \right)$		$A' \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{i=0}$		$\beta$	$\ln k' + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger_{298.15}$	$K^\ddagger_{298.15}$
		(v.)	(v./°c)	(v.)	(v./°c)						
0.5M NaCl	in NaOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	in oxal.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	in phos.	-0.430	-0.036	0.510	-0.034	0.014	84.488	1.223	—	—	—
6% Sea water	in NaOH	—	—	-0.313	-0.007	-1.280	-103.985	9.239	-206.618	9.743	$7.20 \times 10^{-8}$
	in oxal.	-0.530	-0.017	0.530	-0.035	0.818	493.649	9.997	—	—	—
	in phos.	-1.120	-0.027	0.420	-0.027	1.210	758.299	11.719	—	—	—
60mM DBNA + 0.5M NaCl	in NaOH	—	—	0.345	-0.040	-0.041	-19.033	0.324	-37.819	0.660	$3.28 \times 10^{-4}$
	in oxal.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	in phos.	-0.330	-0.006	-0.585	0.002	-0.181	-8.402	2.442	-16.695	2.757	$9.53 \times 10^{-3}$
60mM DBNA + 6% Sea water	in NaOH	—	—	-0.418	-0.002	-0.361	-8.379	3.480	-16.649	3.794	$1.65 \times 10^{-3}$
	in oxal.	-0.550	-0.013	-0.325	-0.005	-0.164	-34.259	1.229	-68.073	1.595	$6.77 \times 10^{-2}$
	in phos.	-0.310	-0.005	-0.435	-0.002	-0.553	-44.925	5.547	-89.266	5.934	$4.46 \times 10^{-5}$

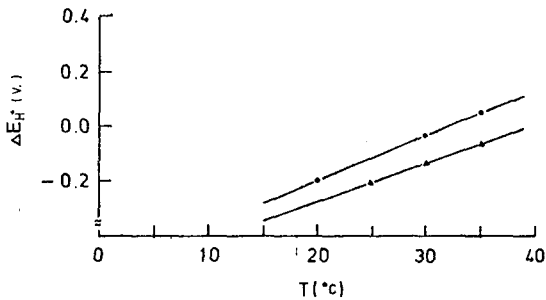


Fig. 6.  $\Delta E_H^+$  vs.  $T$  plots of lead anodic film electrodes formed in oxalic acid in 6% sea water (○) and 60mM DBNA + 6% sea water (▲).

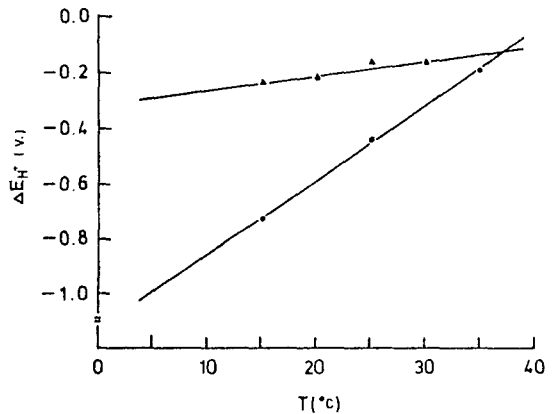


Fig. 7.  $\Delta E_H^+$  vs.  $T$  plots of lead anodic film electrodes formed in phosphoric acid in 6% sea water (●) and 60mM DBNA + 6% sea water (▲).

1975)을 하여 온도변화에 따라 전이전압이 대단히 감소하였다. 그러나 수산 수용액에서 만들어진 산화피막은 그 변화량이 거의 일정 하였다(Fig.5 참조). Fig.7은 산화피막 전극들을 이용했을 때 0.5M NaCl 수용액과 해수에서 온도변화에 따라 평형전압  $E_0$ 가 가파르게 변화하였으나, 이들 수용액에 DBNA를 첨가하였을 때  $E_0$ 의 변화는 현저히 감소현상을 보여 주었다(Fig.8참조). 특히, 0.5M NaCl수용액과 6%해수에 DBNA를 첨가경우 인산 수용액에서 만들어진 산화피막 전극을 이용한  $(\partial \Delta E_H^+ / \partial T)_{i=const}$  값은 각각  $-0.006 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 와  $-0.005 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 로서 거의 같았지만,  $(\partial E_0 / \partial T)_{i=0}$ 의 값은 각각  $0.002 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 와  $-0.002 \text{ V}/$

$^\circ\text{C}$ 로서 대조적인 현상 이었다(Table 19참조)

3. 몇가지 상수 및 열역학적 성질

(4)식의  $I_{ni}$ 와  $1/T$ 를 도시하면, Fig.4와 같은 직선관계가 성립하므로 이 직선에서 절편값  $\ln k' + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ 을 얻었다. 인산 수용액에서 만들어진 산화 피막전극을 사용했을 때 대체로 0.5M NaCl수용액과 6%해수에서 양성자처럼 제1단계의 환원반응이 charge transfer반응인 것과, DBNA의 반응처럼 휴착반응이 지배적인 반응으로 더 세분화 될 수 있었다. 즉,  $\ln k' + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$  값이 양의 값으로서 큰 값이던 휴착화학

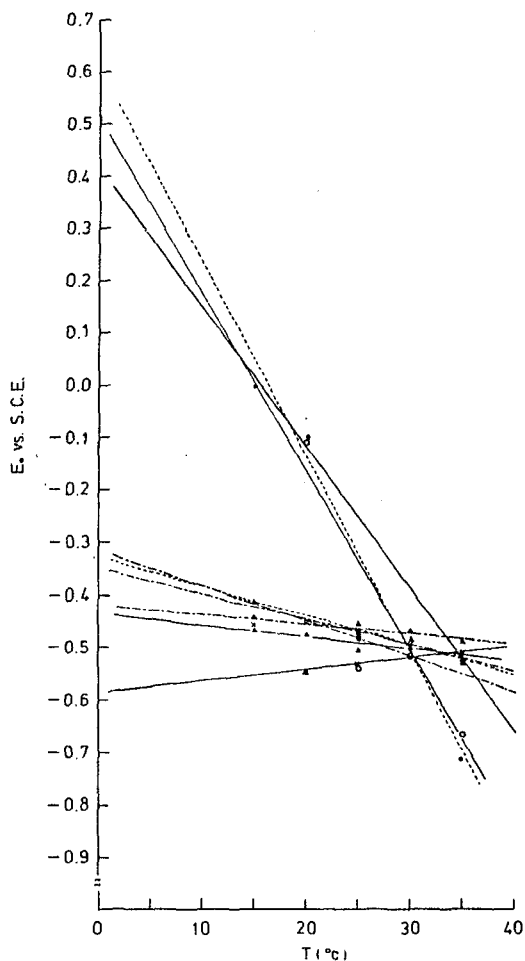


Fig. 8.  $E_0$  vs.  $T$  plots of lead anodic film electrodes phosphoric acid(—), lead anodic film electrodes formed in oxalic acid(⋯), and lead anodic film electrodes formed in sodium hydroxide ○—○: 0.5M NaCl, ●—●: 6% sea water, ×—×: 60mM DBNA+NaCl, ▲—▲: 60mM DBNA+6% sea water.

반응이 지배적이고, 반면에 음의 값으로서 큰값이면 charge transfer반응이 지배적인 음극반응일 것 같다. (5)식의  $\Delta E_H^+$ 와  $T$ 관계에서  $\beta$ 값을 구한 결과, 0.5M NaCl수용액과 6%해수에서 산화피막 전극에 의한 양성자의 음극반응은 흡착 화학반응이 더 지배적인 반응이었다. 그러나 이들 두 수용액에 억제제 DBNA를 첨기하였을 때 양성자의 음극반응은 기의

비가역 charge transfer반응 이었다. 양성자가 용액 태반에서 산화피막내까지 투과한 후 활성화상태에서 갖는 열역학적 값  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  및  $\Delta G^*$  값들은 Table 19와 같다. 각 산화피막 전극에 의한 양성자의 환원반응은 낮은 열에너지에서도 쉽게 비가역반응이 일어났다. 그러나 해수에 DBNA를 첨가한 환원반응은  $\frac{1}{3}$ 정도의 낮은 활성화엔탈피 값만 필요했다. 즉 양성자가 제1단계의 charge transfer 환원반응할 때 DBNA가 활성화에너지를 감소시킨 것이다.

### 요 약

해수에서 납 산화 피막전극들의 특성과 DBNA의 음극반응성을 조사하기 위해 constant current-potential 방법으로 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1). 대체로 인산 수용액에서 만들어진 산화 피막전극에 의한 양성자의 제1단계 환원반응은 DBNA에 의하여 크게 억제되었다. 그러나 30°C, 0.5M NaCl 수용액과 6% 해수에서 DBNA의 첨가 유무에는 관계 없이 제2단계의 환원반응이 일어났다.

2). 0.5M NaCl수용액에 DBNA를 첨가했을 때 해수 수용액에서 만들어진 산화피막에 의한 음극반응은 일어나지 않았다. 이 현상은 억제제 DBNA가 수산에서 만들어진 산화피막과 결합하여 완전 절연체를 형성하였기 때문이다.

3). 0.5M NaCl수용액과 6% 해수에 DBNA를 첨가하여 인산수용액에서 만들어진 산화 피막전극으로 음극반응. 시키면  $(\partial \Delta E_H^+ / \partial T)_{i=const}$ 의 값은 각각  $-0.006 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 와  $-0.005 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 로서 거의 같았지만,  $(\partial E_0 / \partial T)_{i=0}$ 의 값은 각각  $0.002 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 와  $-0.002 \text{ V}/^\circ\text{C}$ 로서 대조적인 현상을 나타내었다.

4). 일련의 관계식을 유도하여 몇가지 상수 및 열역학적 값을 구하였던 바, 0.5M NaCl수용액, 6% 해수 및 6% 해수에 60mM DBNA를 첨가한 수용액에서 산화 피막전극에 의한 양성자의 환원 반응성을 설명할 수 있었다.

### 사 사

본 연구에 필요한 기기를 빌려주신 부산 산업대학 화학과 최원형 박사님께 감사드리며, 실험에 힘조해

준 물리화학 실험실의 정진열, 정진성, 김정관, 정한  
청군에게 감사를 표하는 바이다.

문 헌

- Evans, H.R. 1976. The corrosion and oxidation of metals. Second supplementary volume, p.91-115, Arnold, London.
- Hwang, K.S. 1976. Electrode reaction mechanism of cupferron(II). Bull. Nat. Fish. Univ. Busan 16(1), 1-6.
- Hwang, K.S. 1981. Reactivities of Di-isobutyl nitrosoamine by anodic film formed on metals. Bull. Korean Fish. Soc. 14(2), 94-102.
- Itoi, Y., A. Hasumi, E. Sato and K. Tachihara, 1980. Corrosion resistance of aluminum oxide film and electrolytically coloured film in sodium chlorid solution. *Electrochim. Acta* 25(10), 1297-1302.
- Koryta, J., J. Dvořák and V. Boháčková. 1970. *Electrochemistry*, p.294-306, Methuen & Co. London.
- Park, S. and T. Kang, 1979. The mechanism of the formation of an anodic oxide layer on the aluminum. *J. Met. Fish. Soc. Kor.* 12(3), 167-173.
- Våland, T. 1980. Temperature effects on the anodic Al-dissolution in acetic acid buffers. *Electrochimica Acta* 25(3), 287-292.