

## 단 신

### 인공해수에서 구리의 부식에 미치는 아미노산의 부식억제효과

천정균 · 김연규\*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과

(2008. 5. 1 접수)

### Inhibitor Effect of Amino Acids on the Corrosion of Copper in Artificial Sea Water

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim\*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,

Kyunggi-Do 449-791, Korea

(Received May 1, 2008)

주제어: 해수, 구리, 부식억제제, 글리신, 히스티딘, 시스테인

Keywords: Sea-water, Copper, Inhibition, Glycine, Histidine, Cysteine

구리(Cu)는 해양산업을 포함한 각종 산업현장에서 가장 많이 사용되는 금속 중 하나이다. 구리는 다른 금속보다 부착력(adhesive force)이 좋은 산화피막이 생성되기 때문에 부식이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>1,4</sup> 이와 같은 구리 자체의 부식 억제력에도 불구하고 바닷물과 같이 공기가 녹아 있는 염화 이온(Cl<sup>-</sup>) 매질에서는 부식속도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>5,6</sup> 구리는 Cl<sup>-</sup> 매질에서 일차적으로 CuCl 피막이 생성되나, 이는 구리 표면의 부식을 막아주는 효과가 충분하지 못하며 Cl<sup>-</sup>의 농도에 따라 CuCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 착 이온이 생성되어 바닷물과 비슷한 약 0.5M 정도의 Cl<sup>-</sup> 수용액에서는 CuCl<sub>2</sub>로 녹아 나오는 것으로 알려져 있다.<sup>4,12</sup>

따라서 Cl<sup>-</sup> 매질에서 구리의 부식억제에 관한 연구가 활발하게 진행되었으며 N이나 S를 포함하는 유기화합물이 구리의 부식억제에 뛰어난 효과가 있는 것으로 보고된 바 있다.<sup>5-8,12,13</sup> 대표적으로 benzotriazol(BTA)은 다양한 환경에 처해 있는 구리 또는 구리-합금의 부식억제에 좋은 효과를 보인 것으로 알려져 왔으나,<sup>13</sup> BTA의 유해성이 문제가 되면서 최근에는 환경 친화적인 부식억제제의 개발을 위하여 아미노산 또는 전도성 고분자가 구리의 부식억제에 미치는

영향에 더 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>14,21</sup> 특히 -SH group을 포함한 아미노산 등이 구리의 부식억제 효과가 있다고 보고된 바 있으나 부식 억제에 대한 흡착 메커니즘은 아직 규명되어 있는 상태가 아니다.<sup>16-19</sup> 따라서 본 연구에서는 저자들이 이미 보고한 인공해수에서 일어나는 구리의 부식연구에 이어<sup>4</sup> 인공해수(artificial sea water, ASW)에 첨가한 몇 가지 아미노산이 구리의 부식에 미치는 영향을 규명 하였다.

## 실 험

Potentiodynamic polarization(PD) 측정은 개인용 컴퓨터로 조정하는 EG&G PAR model 273 Potentiostat/Galvanostat와 PAR model 377A Coulometry Cell System을 이용하여 수행하였으며 동일 회사의 M352 Corrosion software를 사용하였다. 작업전극은 Sigma-Aldrich사의 순도 99.999%, 직경 2.0 mm Cu선을 절연성 epoxy 수지로 가공하여 원판 형 구리(Cu-DISK) 전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 공기가 포화된 용액에서의 측정은 공기를 10

분간 purging한 후 공기 분위기에서 수행하였다.

실험에서 전해질로 사용한 인공해수(artificial sea water, ASW)의 조성은 전술한 바 있으며<sup>4</sup> Aldrich 사의 glycine(Gly), L-cysteine(Cys), L-histidine(His)을 정제하지 않고 부식억제제로 사용하였다. Cu-disk 전극은 측정 전에 No. 1000의 emery paper에 이어서 0.1 μm alumina 곤죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 사용하였으며, 사전 전기분해(pre-electrolysis, -0.4 V에서 60초 동안 전기분해)를 통하여 Cu-disk 전극에 잔류할 수 있는 산화물을 환원시킨 후 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**Inhibition Efficiency of Amino Acids**

공기가 포화된 ASW와 이 용액에 Gly, His 또는 Cys가 녹아있는 용액에서 측정된 Potentiodynamic polarization curve로부터 얻은 산화와 환원 Tafel line과 평형전위(equilibrium potential)의 교점으로부터 부식전위와 부식전류를 구했으며, 부식전류로부터 계산한 부식억제 효율(IE, %)을 Table 1에 나타내었다. Cys이나 His이 첨가된 ASW의 경우 부식전위( $E_{corr}$ )는 음의 방향으로 이동하였으며, 이는 구리의 환원반응 속도가 감소되어 부식이 억제되는 것이며(cathodic inhibitor), Gly의 경우는 부식전위가 양의 방향으로 이동한 것으로 보아 이는 구리의 산화반응 속도가 감소되어 일어나는 부식억제(anodic inhibitor) 현상일 것이다.

억제효율은 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 식 (1)에서  $I_{corr}$ 은 아미노산이 없는 ASW에서의 부식전류이고  $I_{corr(inh)}$ 는 아미노산이 첨가된 ASW에서의 부식전류이다.

$$IE = \{I_{corr} - I_{corr(inh)}\} * 100 / I_{corr} \quad (1)$$

일반적으로 O, N, S와 같은 원자를 갖거나 이중결합을 갖는 유기화합물은 금속표면에 흡착되어 부식을 억제하는 효과가 있다. 대부분의 경우 물리적 흡착(physisorption)에 기인하지만 유기 분자 안에 -SH (thiol, mercapto group)가 들어 있으면 금속표면에 화학적 흡착(chemisorption)에 의하여 부식을 억제할 수 있다.<sup>22,23</sup> 아미노산은 중성 용액에서 zwitter ion의 형태로 존재하며 Cl<sup>-</sup>의 농도가 높은 용액에서는 흡착된 Cl<sup>-</sup>이 zwitter ion의 암모늄 이온을 끌어당기기 때문에 아미노산의 흡착을 증진시키는 효과(synergic effect)가 보고된 바 있다.<sup>18,19</sup> 그러나 인공해수와 같은 조건에서 아미노산의 흡착에 관한 정보는 아직 충분하지 못하다. 따라서 아미노산 중에 가장 간단한 구조인 Gly, N-atom이 많은 His, 그리고 -SH를 포함하고 있는 Cys를 선택하여 부식 인자들을 구하고(Table 1), 구한 부식 인자들을 몇 가지 흡착 등온식에 적용하였다. 부식 억제제가 전극 표면에 흡착되는 정도, 즉 덮임률( $\theta$ )은 식 (2)에 의하여 계산하였다.<sup>14,18,19</sup>

$$\theta = \{I_{corr} - I_{corr(inh)}\} / I_{corr} \quad (2)$$

**The adsorption isotherm of amino acids**

**Histidine의 경우:** 먼저 Table 1에서 IE(%)가 가장 높은 값을 보인 His에 대하여 Langmuir isotherm(3식)을 적용하였다.<sup>24,25</sup> 여기서  $K_{ads}$ 는 흡착 평형상수, C는 His의 농도이다. 또한 평형상수  $K_{ads}$ 와 흡착 자유에너지  $\Delta G_{ads}$ 의 관계식은 식 (4)과 같으며 여기에서 물의  $C_{solv}$ 는 55.5 mol/dm<sup>3</sup>, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

$$K = \theta / \{C(1-\theta)\} \quad (3)$$

$$K = \{1 / C_{solv}\} \exp\{-\Delta G_{ads} / RT\} \quad (4)$$

$$(C/\theta) = (1/K) + C \quad (5)$$

Table 1. Corrosion parameters for the different concentration of several amino acids in aerated artificial sea water

[Inh], mM	L-Histidine			Glycine			L-Cysteine		
	-E <sub>corr</sub> , V	I <sub>corr</sub> , uA/cm <sup>2</sup>	IE, %	-E <sub>corr</sub> , V	I <sub>corr</sub> , uA/cm <sup>2</sup>	IE, %	-E <sub>corr</sub> , V	I <sub>corr</sub> , uA/cm <sup>2</sup>	IE, %
0	0.227	11.7	0	0.227	11.7	0	0.227	11.7	0
0.01	0.215	7.3	38	0.225	8.75	25	0.174	6.74	46
0.05	0.189	7.6	35	0.225	9.1	22	0.164	5.85	50
0.1	0.187	7.53	36	0.225	7.97	32	0.162	5.5	53
0.5	0.211	1.13	90	0.236	9.1	22	0.243	3.77	68
1	0.254	1.37	88	0.199	9.2	22	0.291	3.66	69
5	0.322	1.06	91	0.237	10	15	0.329	2.34	80

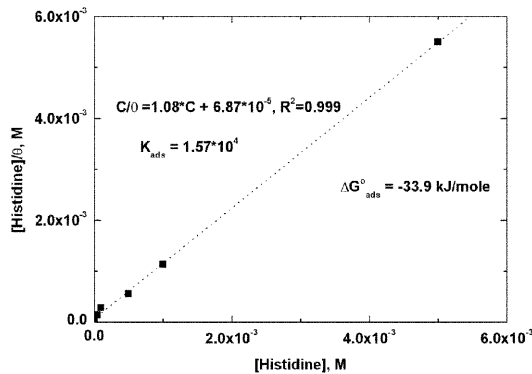


Fig. 1. Curve fitting for the copper corrosion using Langmuir adsorption isotherm in histidine solution of the artificial sea water.

Langmuir isotherm 식 (3)을 변형하면 식 (5)이 되고, C의 변화에 대하여 (C/θ)를 도시하면 Fig. 1과 같다. 기울기가 1.08이고 상관관계가 매우 좋은 것으로 비추어( $R^2=0.999$ ) Langmuir isotherm을 적용하고 기울기  $n=1.08$ 을 고려하여, 수정한 Langmuir isotherm으로부터  $((C/\theta)=(n/K)-nC)$  구한 흡착 평형상수  $K_{ads}=1.57 \cdot 10^4$ , 흡착 자유에너지  $\Delta G_{ads}^0 = -33.9$  kJ/mole 이 된다.  $\Delta G_{ads}^0$  값이  $-20$  kJ/mole 보다 클 경우에 전극표면과 흡착분자사이의 정전기적 인력에 의해 physisorption이 일어나고,  $-40$  kJ/mole 보다 작을 경우에는 배위 결합에 의한 chemisorption이 일어난다고 알려져 있다.<sup>18, 19, 26</sup> 인공해수에서 구리 전극에 대한 His의  $\Delta G_{ads}^0$ 가  $-33.9$  kJ/mole인 것으로 보아 구리 전극에 대한 His의 흡착과정은 physisorption과 chemisorption이 경쟁적으로 일어나는 것처럼 보인다.

Cu 전극의 영 전위(potential of zero charge,  $E_{pzc}$  vs Ag/AgCl)는 3% NaCl 용액의 경우 약  $-0.42$  V, 5 M NaCl 용액의 경우 약  $-0.55$  V, 인 것으로 보고된 바 있다.<sup>27, 28</sup> 이 data로 미루어 ASW의 경우  $E_{pzc}$ 는  $-0.42$  V에 근접할 것으로 예상된다. 그런데 Table 1에 의하면 His의 농도가 증가하면 부식전위가 양의 방향으로 이동하다가 1.0 mM 이상에서 음의 방향으로 이동하였다. 전위가  $E_{pzc}$  보다 음의 전위일수록 Cu의 표면이 양전하를 갖게 되므로 Cl<sup>-</sup>의 흡착이 더 잘 일어날 것이다. 따라서 His의 농도가 1.0 mM 이하일 때는 Cl<sup>-</sup>와 His는 흡착과정에서 서로 상승효과(synergistic effect)를 주나, 1.0 mM 이상일 경우에는 Cl<sup>-</sup>와 His의 흡착은 서로 경쟁하는 것으로 추정된다. 이는 His의

농도가 작을 때는 일차적으로 흡착된 Cl<sup>-</sup>의 음전하와 His의 zwitter ion인 암모늄(RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>)이 갖는 양전하 사이의 physisorption이 일어나나, His의 농도가 증가하면 His 분자에 있는 hetero-N 원자의 전자 쌍과 hetero-cycle의  $\pi$  전자가 구리에 흡착된 Cl<sup>-</sup>를 밀쳐 내고 Cu에 배위 결합하는 경향이 증가하여 chemisorption 현상도 나타나기 때문일 것이다. 뿐만 아니라 흡착되었던 Cl<sup>-</sup>가 탈착되어 부식전위도 양의 방향으로 이동할 것이다.

**Glycine의 경우:** Table 1에서 흡착효율이 가장 낮은 Gly의 data를 Langmuir isotherm 식 (5)을 적용하면, 직선은 되지만 기울기는 5, 절편은  $-10^{-6}$ 로 전혀 의미 없는 결과이다. 그러나 Gly도 His처럼 흡착된 Cl<sup>-</sup>에 Gly의 zwitter ion인 암모늄이온이 physisorption될 것으로 가정하면 인접한 카르복실 이온(COO<sup>-</sup>)들 사이에 밀어내는 힘(repulsive force)이 작용할 것이다. 따라서 Temkin의 logarithmic isotherm인 식 (6)을 적용하였다.<sup>29, 30</sup> 식 (6)에서  $f=r/RT$ 로써 (여기서 r은 흡착분자들 사이의 상호작용을 나타내며 흡착에너지는  $\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{ads}^0 \cdot r$ 로 0는 덮임몰을 나타낸다.) 이는 흡착분자간의 상호작용을 나타내는 인자이며  $f > 0$  이면 흡착분자간에 서로 끌어 당기는 힘(attractive force)이 작용하고,  $f < 0$  일 때는 밀어내는 힘(repulsive force)이 작용함을 의미하며 C는 Gly의 농도이다.

$$\theta = (RT/r) \ln(K_{ads}C) = (1/f) \ln(K_{ads}C) \quad (6)$$

Fig. 2에서 구한 실험식( $\theta = -0.096 \cdot \log C - 0.078$ )과 식 (6)을 비교하면 흡착 평형상수는  $K_{ads}=6.5$ , 흡착 자유에너지는  $\Delta G_{ads}^0 = -15$  kJ/mole,  $f = -24$ 이다. 흡착 자유에너지가  $-15$  kJ/mole이므로 흡착과정은 physisorption이며,  $f < 0$ 인 것으로 보아 흡착된 Gly 분자들은 분자들 간에 서로 밀어내는 힘이 작용하여 구리 표면에 약하게 흡착되어 있는 것으로 보인다.

**Cysteine의 경우:** 유기분자 내에 thiol(-SH)이 들어 있는 경우 chemisorption에 의한 흡착이<sup>22, 23</sup> 잘 일어나는 것으로 알려져 있으며 일반적으로 식 (6)과 같은 Temkin의 logarithmic isotherm을 적용하여 흡착 과정을 설명하고 있으나<sup>23, 31, 32</sup> 다른 연구자들은<sup>8, 19</sup> 중성 NaCl 용액에서 일어나는 구리에 대한 Cys의 흡착과정을 Langmuir isotherm으로 보고한 바 있다. 이 실험에서 Cys에 대하여 얻은 Table 1의 결과에 Langmuir isotherm인 식 (5)을 적용하면 C/θ가 C에 비례하지만,

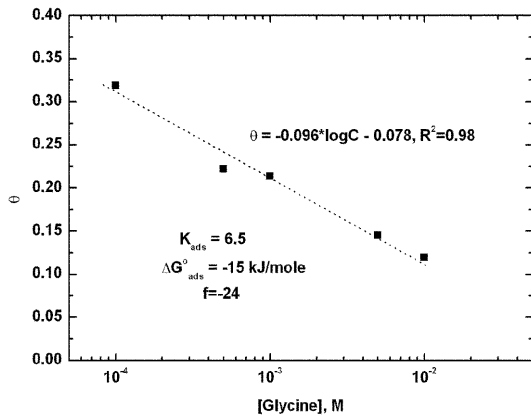


Fig. 2. Curve fitting for the copper corrosion using Temkin adsorption isotherm in glycine solution of the artificial sea water.

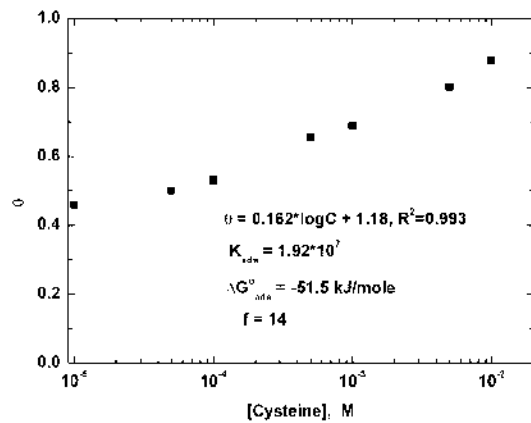


Fig. 3. Curve fitting for the copper corrosion using Temkin adsorption isotherm in cysteine solution of the artificial sea water.

기울기가 1.44로 1.0에서 너무 크게 벗어나고 절편의 오차 역시 너무 크게 나온다. 반면에 Cys의 thiol이 Cu 표면과 chemisorption에 의하여 강한 흡착이 일어나고, 반대 쪽에 있는 암보늄이온과 옆 흡착분자의 카르복실 이온 사이에 인력이 작용한다고 생각하여 Temkin의 logarithmic isotherm인 (6)식을 적용할 경우  $f > 0$ 인 결과를 얻을 수 있었다. Table 1의 인자들로부터 logC에 대한  $\theta$ 를 Fig. 3에 나타내었다. 식 (6)과 Fig. 3으로부터 평형상수  $K_{ads} = 1.92 \times 10^7$ , 흡착 자유에너지  $\Delta G_{ads}^0 = -51.5 \text{ kJ/mole}$ ,  $f = 14$ 를 얻었다. 이는 앞에서 논의된 바와 같이 흡착분자 사이에 attractive force가 작용하는 chemisorption이 일어남을 의미한다.

본 연구는 2008년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

### 인용 문헌

1. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria* (English Ed. by Franklin, J.A.), NACE, Houston, 1974, pp.384-398.
2. Bertocci, U. *Electrochim. Acta*, 2004, 49, 1831.
3. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Electrochem. Soc.*, 2007, 10(1), 14.
4. Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.*, 2007, 51(4), 305.
5. Otmacie, H.; Telegdi, J.; Papp, K.; Stupnis-Lisac, E. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, 545.
6. Sherif, E. M.; Park, S.-M. *Corr. Sci.*, 2006, 48, 4065.
7. Sherif, E. M.; Erasmus, R. M.; Comins, J. D. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2007, 309, 470.
8. Sherif, E. M.; Shamy, A. M. E.; Ramla, M. M.; Nazhawy, A.O.H.E. *Mat. Chem. Phys.*, 2007, 102, 231.
9. Lee, H. P.; Nobe, K. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 2035.
10. King, F.; Litke, C.D.; Quinn, M. J.; LeNeveu, D. M. *Corros. Sci.*, 1995, 37, 833.
11. Kear, G.; Barker, B. D.; Walsh, F. C. *Corros. Sci.*, 2004, 46, 109.
12. Sherif, E. M.; Park, S.-M. *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 4665.
13. Scendo, M. *Corr. Sci.*, 2007, 49, 373.
14. Moretti, G.; Guidi, F. *Corr. Sci.*, 2002, 44, 1995.
15. Liu, C.; Bi, Q.; Leyland, A.; Matthew, A. *Corr. Sci.*, 2003, 45, 1257.
16. Matos, J. B.; Pereira, L. P.; Agostinho, S. M. L.; Barcia, O. E.; Cordeiro, G. G. O.; D'Elia, E. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 570, 91.
17. Zhang, D. Q.; Gao, L.; Zhou, G. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35, 1081.
18. Badawy, W. A.; Ismail, K. M.; Fathi, A. M. *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 4182.
19. Ismail, K. M. *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 7819.
20. Shinde, V.; Gaikwad, A. B.; Patil, P. P. *App. Surf. Sci.*, 2007, 253, 1037.
21. Redondo, M. I.; Breslin, C. B. *Corr. Sci.*, 2007, 49, 1765.
22. Rozenfeld, I. L. *Corrosion Inhibitors*, MacGraw-Hill, New York, 1981, 129-142.
23. Oguzic, E. E.; Li, Y.; Wang, F. H. *J. Coll. & Interf. Sci.*, 2007, 310, 90.
24. Damaskin, B. B.; Petrij, O. A.; Batrakov, V. V. *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes* (English Ed. by Uvarov, E.B.), Plenum press, New York, 1971, 86.

25. Bastidas, J. M.; Pinilla, P.; Cano, E.; Polo, J. L.; Miguel, S. *Corr. Sci.*, **2003**, *45*, 427.
  26. Atkins, P. W. *Physical chemistry 4th Ed.* Oxford University Press, Oxford, **1993**, 885.
  27. Amin, M. A. *J Appl. Electrochem.*, **2006**, *36*, 215.
  28. Hazzazi, O.A. *J. Appl. Electrochem.*, **2007**, *37*, 933.
  29. Gileadi, E. *Electrode Kinetics for Chemists: Chemical Engineers and Material Scientists*, VCH Publisher, New York, **1993**, 267.
  30. Bockris, O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry; A Molecular Level Approach*, Plenum, New York, **1993**, 263.
  31. Morad, M. S.; Kamal El-Dean, A. M. *Corr. Sci.*, **2006**, *48*, 3398.
  32. Valek, L.; Martinez, S. *Material Lett.*, **2007**, *61*, 148.
-