

염산과 황산 용액에서 니켈의 부식에 미치는 아미노산의 부식억제효과

김연규

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2014. 8. 26; 게재확정 2015. 3. 2)

Inhibition Effects of Some Amino Acids on the Corrosion of Nickel in Hydrochloric Acid and Sulfuric Acid

Younkyoo Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do 449-791, Korea
E-mail: kimyk@hufs.ac.kr

(Received August 26, 2014; Accepted March 2, 2015)

요 약. 공기를 제거한 상태에서 0.5 M HCl과 0.5 M H₂SO₄ 용액에서 일어나는 니켈의 부식에 대하여 히스티딘 과 메티오닌의 부식억제 효과를 연구하였다. 각 경우에 니켈의 부식은 산화반응 속도가 감소되어 억제되었다. HCl 용액에서 니켈 표면에 일어나는 아미노산의 흡착은 수정된 Langmuir 흡착 등온식을 따르지만, H₂SO₄ 용액에서는 흡착된 분자들 간의 상호 작용에 영향을 받아 Temkin의 대수합수 등온식이 잘 적용되었다. HCl 용액에서 흡착되는 히스티딘의 경우만 히스티딘의 {-NH₃⁺}, {-NH⁺=}와 니켈 표면의 {Ni-Cl}사이의 정전기적 인력에 의해 물리흡착으로, 다른 경우는 Ni의 빈 d-orbital과 히스티딘 또는 메티오닌에 존재하는 비결합 전자쌍 사이에 화학흡착으로 설명할 수 있었다.

주제어: 니켈, 부식억제, 히스티딘, 메티오닌, Langmuir, Temkin

ABSTRACT. Inhibition effects of histidine (His), methionine (Met) on the corrosion of nickel were investigated in deaerated 0.5 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solution. All the inhibition efficiency for the nickel corrosion depended on the anodic inhibition. Amino acid adsorption process on nickel surface in the solution of HCl can be explained by modified Langmuir isotherm, however, in the solution of H₂SO₄ by Temkin logarithmic isotherm due to the interaction between the adsorbed molecules. The molecule of histidine dissolved in HCl-solution were physically adsorbed due to the electrostatic interaction between the surface of {Ni-Cl} and the {-NH₃⁺} and {-NH⁺=} of His. However the other cases of adsorption in this investigation can be explained by chemical adsorption between the empty d-orbital of Ni and the lone pair of electron in His and Met.

Key words: Nickel, Corrosion inhibition, Histidine, Methionine, Langmuir, Temkin

서 론

니켈(Nickel, Ni)과 니켈의 합금 또는 니켈을 도금한 금속재료는 산업 현장에서 광범위하게 활용되고 있으며, 니켈을 이용한 반응용기나 수송관(pipe line)을 세척하기(pickling, cleaning, descaling)위하여 일반적으로 묽은 염산이나 황산을 사용하고 있어 세척할 때 일어날 수 있는 니켈의 부식을 억제하기 위하여 여러 가지 부식 억제제에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻¹⁶

산소(O), 황(S), 질소(N)를 포함하는 극성 유기분자 또는 π -전자를 갖는 유기분자들이 금속 표면에 흡착이 잘 되어 금속의 부식을 억제하는 것으로 알려져 있으며, 크롬산염(chromate)이나 희토류 원소의 염(rare earth salt) 역시 부식 억제 효과가 뛰어나다고 보고 된 바 있다.¹⁵⁻¹⁷ 그러나

이러한 부식 억제제의 독성이 문제가 되면서 아미노산과 같은 친환경 물질을 이용한 부식 억제 연구가 근래에 진행되고 있다.¹⁷⁻¹⁹

본 연구에서는 이미 보고한 Ni의 부식과 부동화에 관한 연구에^{13,14} 이어 부식 억제제로 치환기(substituent)에 N- 또는 S-atom을 포함하는 histidine과 methionine을 0.5 M HCl과 0.5 M H₂SO₄ 수용액에 첨가하여 니켈에 대한 이러한 아미노산의 흡착과정과 부식 억제 효과를 조사하였다.

실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일사의 EuroCell System을 이용하였으며, 측정된 데이터는

동일 사가 제공한 Gamry Echem Analyst software를 사용하여 분석하였다. 이때 사용한 전해 용기(cell)는 기준전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하였다.

작업전극(WE)은 Good Fellow사의 순도 99.99%, 직경 3.3 mm인 Ni 막대를 절연성 epoxy 수지로 가공하여 원판형 Ni-DISK 전극을 만들어 사용하였으며, 매 번 측정 전에 No. 2000의 SiC 연마 지(emery paper)로 Ni 전극의 표면을 연마한 후 증류수로 씻어 사용하였다. 보조전극은 백금선(Pt-wire)을, 기준전극은 포화 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정을 위하여 모든 실험은 아르곤(Ar)을 15분 동안 purging 한 후 Ar 분위기에서 수행하였다.

부식 억제제로 사용한 아미노산은 Aldrich 사의 순도 $\geq 98\%$ 인 L-Histidine(His) 및 L-Methionine(Met)을 사용하였으며 HCl과 H₂SO₄는 시중에서 구입한 분석급 시약을 사용하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (Pd)와 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

0.5 M HCl과 0.5 M H₂SO₄ 용액에서 측정된 Ni-전극의 Pd-곡선과 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 Pd 곡선을 기준으로 -0.5 V에서 -0.05 V 사이의 일정 전극전위에서 EIS를 측정하였다. EIS 측정은 Ni 전극에 걸어준 전극전위(DC성분)에 5 mV의 AC 성분을 10 kHz에서 0.1 Hz

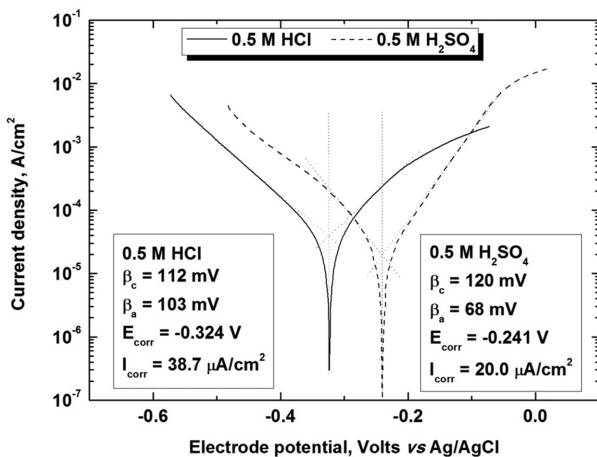


Figure 1. Potentiodynamic curves of Ni electrode measured in deaerated (—) 0.5 M HCl and (---) 0.5 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 1 mV/sec.

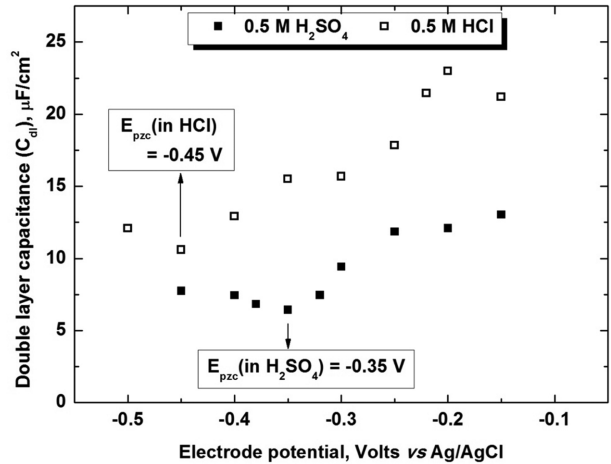


Figure 2. The variation of C_{dl} values vs potential of Ni electrode in 0.5 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solution.

까지 인가해준 multi-frequency 기법으로 하였다.^{13,14} 본 논문에 나타내지는 않았지만 Nyquist plot에서 찌그린 반원(depressed semicircle) 모양이 나타난 것으로 보아, 전극 표면의 전기 이중 층(electric double layer)에 의한 축전용량(capacitance) C_{dl} 을 순수한 capacitance보다는 CPE (constant phase element, Z_{CPE})로 대체하고 $-R_s(Z_{CPE}(R_{CT}))$ 모형의 등가회로를 가정하여 Gamry 사의 EIS-300과 Echem Analyst software를 이용하여 측정하고 데이터를 분석하였다. 그리고 CPE의 capacitance 성분 C 는 Y_0 , α 및 R_{CT} 로부터 변환식 $C = \{(Y_0 R_{CT})^{(1/\alpha)}\} / R_{CT}$ 을 이용하여 계산하여 전극전위의 변화에 대한 C_{dl} 을 Fig. 2에 나타내었다.^{13,14} Fig. 2에서 $dC_{dl}/dE = 0$ 인 전극전위를 영 전하 전위(potential of zero charge, E_{pzc})라 하며, 전극전위가 E_{pzc} 보다 양의 값일 때 전극 표면은 양의 전하, 음의 값일 때 음의 전하를 갖는다.

Fig. 1에서 환원반응의 Tafel 기울기는 112 mV (0.5 M HCl의 경우), 101 mV (0.5 M H₂SO₄의 경우) 이었다. 환원 반응의 Tafel 기울기가 측정되는 영역에서는 Ni-전극의 표면은 음의 전하를 갖게 되므로 H⁺의 흡착을 가정하면 반응식(1)과 같은 1-전자 전이의 반응속도 결정단계(Volmer reaction)에 이어 반응식(2)와 같은 빠른 1-전자 전이 반응(Heyrovsky reaction), 또는 반응식(3)과 같은 빠른 화학반응(Tafel reaction)이 일어나면 이론적 Tafel 기울기($2.303RT/\alpha nF = 59/\alpha n$ mV)는 1-전자전이 반응($n=1$) 그리고 반응의 전이계수(transfer coefficient, α)를 1/2로 가정할 때 118 mV 이다. 따라서 HCl 용액의 경우 각 영역의 측정치는 $n=1$, $\alpha=0.53$ 을, H₂SO₄ 용액의 경우 $n=1$, $\alpha=0.58$ 을 가정하면 이론 값 118 mV에 매우 근접하고 있다.

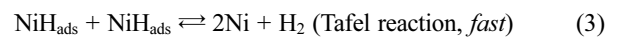
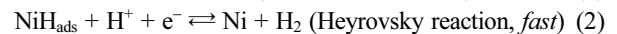
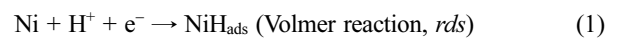
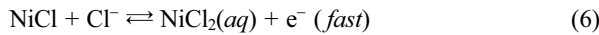
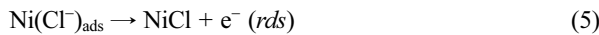
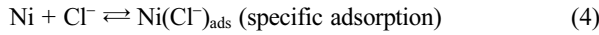
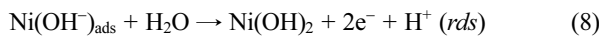


Fig. 1에서 산화반응의 Tafel 기울기는 103 mV (0.5 M HCl의 경우), 68 mV (0.5 M H₂SO₄의 경우)이었다. HCl 용액의 경우, 부식전위(-0.324 V)는 E_{pzc}(-0.45 V)보다 양의 영역이므로 Ni-전극 표면에 반응식(4)와 같이 Cl⁻의 선택 흡착(specific adsorption)이 잘 일어나 반응(5)와 같은 속도 결정 단계를 거쳐 반응(6)과 같은 빠른 반응이 일어난다면, 측정값은 n=1, α=0.57 일 때 이론적 Tafel 기울기(2.303RT/αnF=59/αn mV)에 근접하게 된다.



H₂SO₄ 용액의 경우에는 Ni-전극 표면의 양전하에 H₂O분자가 갖는 dipole의 δ전하가 (7)식과 같이 흡착되어 2-전자 전이가 일어난다면, 측정값은 n=2, α=0.43 일 때 이론적 Tafel 기울기(2.303RT/αnF=59/αn mV)에 근접하게 된다.



Inhibition Efficiency of Amino Acids

Fig. 3-6은 각 용액(0.5 M HCl 또는 0.5 M H₂SO₄)에 His와 Met을 첨가하여 얻은 Pd-곡선들이다. Fig. 3-6의 Pd-곡선도 Fig. 1과 같은 방법으로 분석하여 부식전위와 전류 그리고 부식억제 효율(Inhibition Efficiency, IE)을 산출하여 Table 1과 2에 요약하였다. 아미노산의 농도변화에 따른 IE의 변화는 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 3-6에서 보는 바와 같이 용액에 녹아 있는 His와 Met의 농도가 증가함에 따라 환원반응 속도는 비슷하였지만, 산화반응 속도는 감소하였다. 이는 Ni-전극 표면에 흡착된 His와 Met가 산화 반응속도를 느리게 하여 부식속도를 감

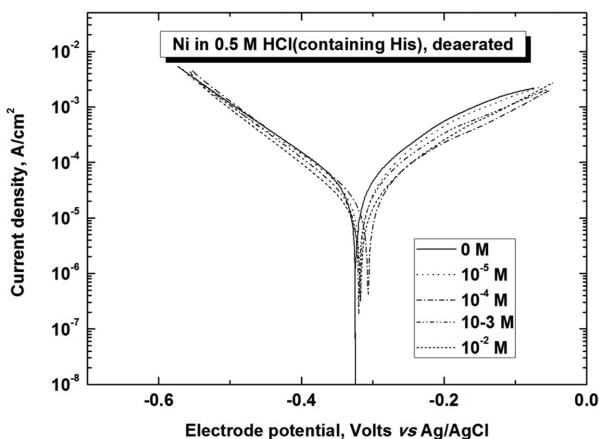


Figure 3. Potentiodynamic polarization curves for the nickel electrode in deaerated solution of 0.5 M HCl, containing various concentration of histidine at a scan rate of 1 mV/sec.

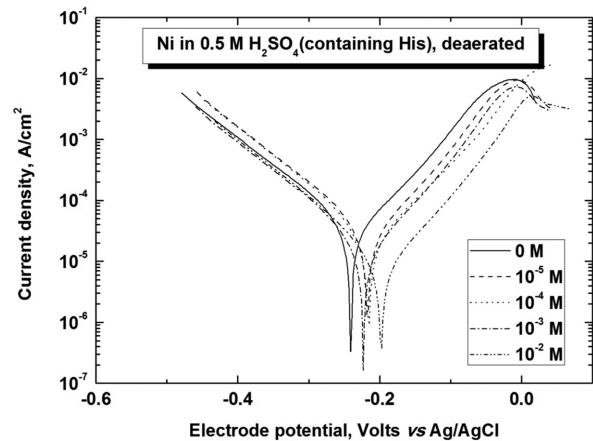


Figure 4. Potentiodynamic polarization curves for the nickel electrode in deaerated solution of 0.5 M H₂SO₄, containing various concentration of histidine at a scan rate of 1 mV/sec.

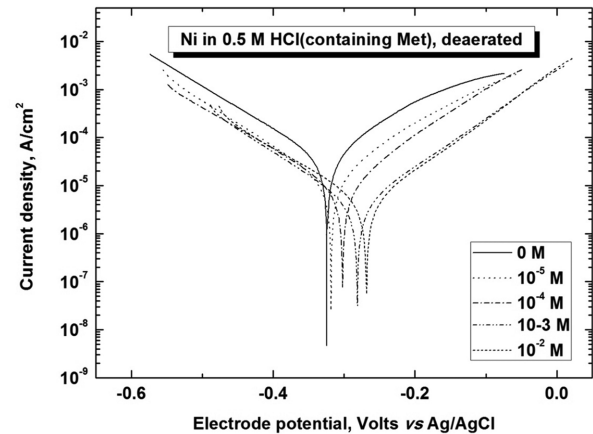


Figure 5. Potentiodynamic polarization curves for the nickel electrode in deaerated solution of 0.5 M HCl, containing various concentration of methionine at a scan rate of 1 mV/sec.

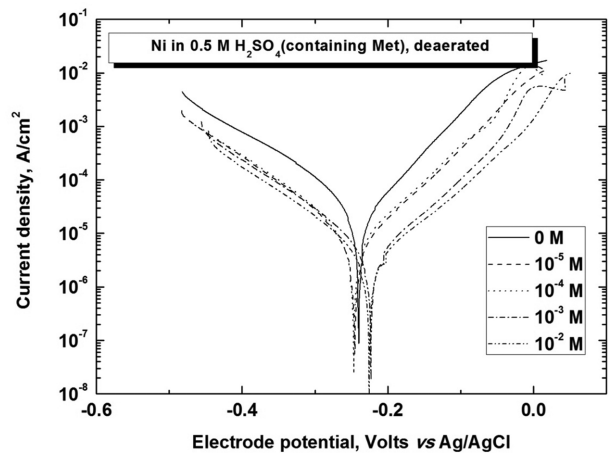
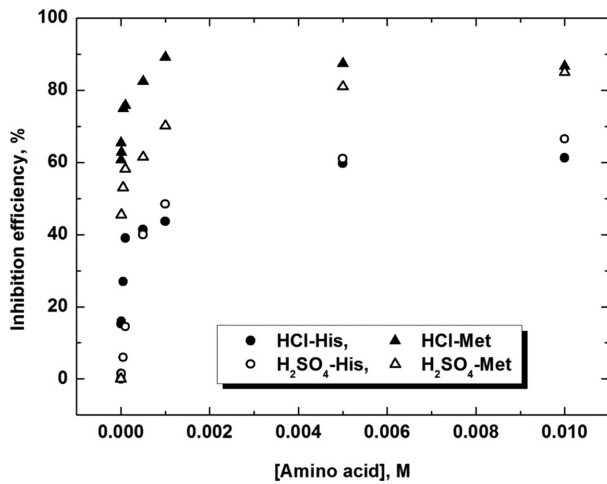


Figure 6. Potentiodynamic polarization curves for the nickel electrode in deaerated solution of 0.5 M H₂SO₄, containing various concentration of methionine at a scan rate of 1 mV/sec.

Table 1. Corrosion parameters for the different concentration of amino acids in 0.5 M HCl

[Inh], M	L-Histidine			L-Methionine		
	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %
0	0.324	38.7	0	0.324	38.7	0
10 ⁻⁶	0.316	38.1	2	0.319	15.2	61
5×10 ⁻⁶	0.318	32.8	15	0.316	13.4	65
10 ⁻⁵	0.317	28.3	16	0.318	12.3	68
5×10 ⁻⁵	0.317	35.7	27	0.305	9.73	75
10 ⁻⁴	0.306	23.7	39	0.302	9.36	76
5×10 ⁻⁴	0.312	22.7	41	0.292	6.80	82
10 ⁻³	0.308	21.8	44	0.281	4.55	88
5×10 ⁻³	0.312	15.6	60	0.279	4.88	87
10 ⁻²	0.317	15.0	61	0.268	5.15	87

[Inh], M; I_{corr} , uA/cm²; E_{corr} , V; IE, %.

**Figure 7.** The variation of IE values vs the concentration of amino acids of Ni electrode in 0.5 M HCl or 0.5 M H₂SO₄ solution.

소시키는 양극 억제제(anodic inhibitor) 역할을 하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 7과 Table 1, 2에서 HCl 또는 H₂SO₄ 용액 모두에서 Met의 IE 값이 His 보다 큰 것은 Ni-표면에 Met의 흡착이 더 강하기 때문일 것이다. Table 1, 2의 부식억제 효율은 (9)식을 이용하여 구하였으며 각 아미노산의 흡착에 의

Table 2. Corrosion parameters for the different concentration of amino acids in 0.5 M H₂SO₄

[Inh], M	L-Histidine			L-Methionine		
	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %
0	0.241	20.0	0	0.241	20.0	0
10 ⁻⁵	0.215	19.7	1.5	0.245	10.9	46
5×10 ⁻⁵	0.225	18.8	6	0.257	9.4	53
10 ⁻⁴	0.215	17.1	15	0.245	8.4	58
5×10 ⁻⁴	0.221	12.0	40	0.255	7.7	62
10 ⁻³	0.223	10.3	49	0.223	6.0	70
5×10 ⁻³	0.209	7.8	61	0.219	3.8	81
10 ⁻²	0.199	6.7	67	0.225	3.0	85

[Inh], M; I_{corr} , uA/cm²; E_{corr} , V; IE, %.

한 덮임률(coverage, θ)은 (10)식 즉 IE/100 이다. (9)식과 (10)식에서 I_{corr} 은 아미노산이 없는 0.5 M의 염산 또는 황산용액에서의 부식전류이고, $I_{corr(inh)}$ 는 아미노산이 첨가된 용액의 부식전류이다.

$$IE = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (9)$$

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad (10)$$

The Adsorption Isotherm of Amino Acids

His, Met의 pK_{a1} 은 각각 1.6, 2.18 이며,²⁰ 본 연구에서 사용한 0.5 M HCl과 0.5 M H₂SO₄ 용액은 pH가 1.0 보다 훨씬 낮은 용액 이므로 사용한 아미노산들의 구조는 RCH(NH₃⁺)(CO₂H)와 같은 산성 구조일 것이다.

흡착된 아미노산 분자들 사이에 상호작용이 없을 경우 Langmuir isotherm^{21,22}에 따른다면, 아미노산의 농도 C와, (10)식으로부터 구한 덮임률 θ 는 (11)식과 같은 평형식으로 나타낼 수 있으며, 흡착 평형상수 K_{ads} 와 흡착자유에너지 ΔG_{ads}^0 사이엔 (12)식이 성립한다. 이 식에서 C_{solv} 는 물의 경우 55.5 mol/dm³, R은 기체상수, T는 절대온도이다. Langmuir isotherm (11)식을 변형하면 (13)식이 되고, C의 변화에 대

하여(C/θ)를 도시하여 기울기가 1.0에 접근할 때 절편으로부터 흡착 평형 상수를 산출할 수 있으며 기울기가 1.0을 벗어나면 Langmuir isotherm을 수정한 (14)식을 적용하여 절편(n/K_{ads})으로부터 K_{ads}를 계산하게 된다.

$$K_{ads}C = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (11)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solv}} e^{-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}} \quad (12)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (13)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (14)$$

$$\theta = \frac{RT}{r} \ln(K_{ads}C) = \frac{1}{f} \ln(K_{ads}C) \quad (15)$$

반면에 흡착된 아미노산 분자들 사이에 서로 끌어 당기거나 밀어내는 힘이 작용할 경우 Temkin의 logarithmic isotherm^{23,24}을 적용하며 (15)식을 사용하여 흡착에 따른 평형을 나타낼 수 있다. (15)식에서 f=r/RT로써(여기서 r은 흡착된 분자들 사이의 상호작용을 나타내며 흡착 자유에너지 ΔG_{ads}^o=ΔG_{ads}^o+rθ로 θ는 덮임율을 나타낸다.) 이는 흡착분자간의 상호작용을 나타내는 인자이며 f>0 이면 흡착된 분자간에 서로 끌어 당기는 힘(attractive force)이 작용하고, f<0 일 때는 밀어내는 힘(repulsive force)이 작용하는 것으로 알려져 있다.^{23,24}

(13)-(15)식으로부터 구한 흡착 평형상수를 (12)식에 대입하여 산출한 표준 흡착 자유에너지(ΔG_{ads}^o)가 ΔG_{ads}^o>-20 kJ/mole 일 경우 물리흡착 (physisorption)이, ΔG_{ads}^o<-40 kJ/mole 일 경우에는 화학흡착(chemisorptions)이 일어나며 -20 kJ/mole < ΔG_{ads}^o < -40 kJ/mole 일 때는 강한 물리흡착 또는 약한 화학흡착이 일어난다고 보고되어 있다.²⁵⁻²⁹

HCl-Histidine의 경우: Fig. 7에서 보는 바와 같이 HCl 또는 H₂SO₄ 용액 모두에서 His의 농도가 증가하면 부식억제 효율이 증가하였다.

Fig. 3에서 구한 Table 1의 값들로부터 Fig. 8을 얻었다. Fig. 8은 (14)식이 잘 적용되며 이로부터 HCl 용액에서 His가 Ni에 흡착되는 과정은 modified Langmuir isotherm임을 알 수 있다. Cl⁻ 이온은 금속 표면에 선택흡착(specific adsorption)되는 특성이 있으므로, HCl 용액에서는 Ni-표면에 Cl⁻가 먼저 흡착되어 {Ni-Cl⁻}와 같은 표면 상태를 유지할 것으로 보인다. 강산에서 존재하는 His, (ImH⁺)CH(NH₃⁺)(COOH)의 pK_a는 1.6(-COOH의 H), 5.97(치환기 imidazole 고리에 있는 iminium 이온(-NH⁺)의 H), 9.28(-NH₃⁺의 H)이다.²⁰ 따라서 His 분자에 있는 -NH₃⁺, -NH⁺의 양전하와 전극표면 {Ni-Cl⁻}의 음전하 사이에 정전기적 인력에 의해 강한 물리흡

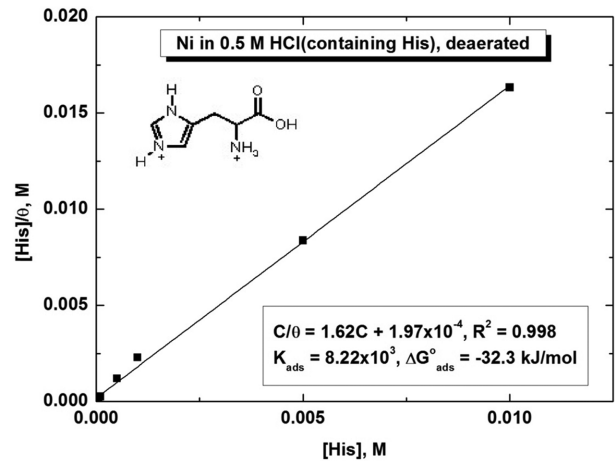


Figure 8. Curve fitting of histidine adsorption on nickel by Langmuir isotherm in deaerated 0.5 M HCl.

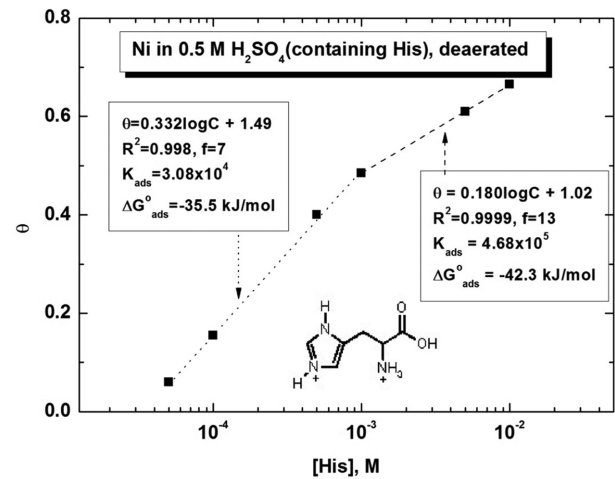


Figure 9. Curve fitting of histidine adsorption on nickel by Temkin isotherm in deaerated 0.5 M H₂SO₄.

착이 일어나는 것으로 보인다. Fig. 8에서 얻은 표준 흡착 자유에너지 변화 ΔG_{ads}^o=-32.3 kJ/mol은 앞에서 언급한 강한 물리흡착 현상과 일치한다. [His]의 농도가 5×10⁻³ M 이상으로 증가하면 덮임률 0.6에서 포화되었다. 이는 His 분자의 두 개의 양전하(-NH₃⁺와 -NH⁺)가 Ni-전극 표면에 흡착되면서 상대적으로 낮은 덮임률에서 포화 상태에 도달한 것으로 보인다.

H₂SO₄-Histidine의 경우: Fig. 9에서 His의 농도에 대한 덮임률의 변화(dθ/d[His])는 1×10⁻³ M을 기점으로 0.332에서 0.180으로 크게 변하였다. His 농도에 따라 IE의 증가율이 크게 다른 것은 Ni에 흡착하는 His의 흡착과정의 차이에서 기인한 것으로 보인다. Table 2의 값들에 대해 (14)식에 의한 modified Langmuir와 (15)식에 의한 Temkin isotherm을 적용해 보니 Fig. 9에서 보는 바와 같이 Temkin isotherm이 잘 적용되었다. 특히 [His]=10⁻³ M을 전 후하여 표준 흡착

자유에너지의 변화 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ 가 -35.5 kJ/mol에서 -42.3 kJ/mol로 감소하였다. 이는 흡착 반응구조가 바뀌고 있기 때문일 것이다.

H_2SO_4 용액에서는 HCl 용액에서 일어나는 Cl⁻에 의한 선택 흡착이 일어나지 않으며, 부식전위가 E_{pzc} 보다 양의 전위이므로 산화반응 영역에서 Ni-전극 표면은 양의 전하를 갖게 될 것이다. 따라서 HCl 용액의 경우처럼 His 분자의 $-\text{NH}_3^+$ 나 $-\text{NH}^+=$ 가 물리흡착 되기는 어려울 것으로 보인다. 한편 His 분자의 carboxyl group ($-\text{COO}^-$)의 음의 전하가 Ni 표면의 양의 전하와 정전기적 힘이 작용하는 물리흡착이 가능할 것이라는 제안과,³⁰ carbonyl group ($-\text{C}=\text{O}$)의 O 원자에 있는 전자쌍이 Ni의 빈 d-orbital에 배위되는 화학흡착이 일어날 것이라는 제안이 있다.^{31,32} 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 His의 pK_{a1} 은 1.6이며 0.5 M H_2SO_4 용액의 pH는 1.6 보다 강한 산성이므로 His는 $(\text{ImH}^+)\text{CH}(\text{NH}_3^+)(\text{COOH})$ 형태로 존재할 것이므로 His 분자에서 음전하를 띤 carboxyl group ($-\text{COO}^-$)의 생성을 기대하기는 어려우며 carbonyl group ($-\text{C}=\text{O}$)의 O 원자의 n-전자쌍과 Ni의 빈 d-orbital과의 배위되는 화학흡착 가능성은 carbonyl group ($-\text{C}=\text{O}$)과 인접한 $-\text{NH}_3^+$ 와의 정전기적 반발에 의하여 그리 높지 않을 것으로 보인다. 다시 말하면 양전하를 띤 Ni-전극과 His 분자의 $-\text{COO}^-$ 사이의 물리흡착이나 His의 carbonyl group ($-\text{C}=\text{O}$)의 O 원자와 Ni-전극과의 화학흡착 가능성은 매우 낮을 것으로 보인다.³⁰⁻³²

Fig. 9에서 His의 농도 10^{-3} M을 기준으로 하여 낮은 농도에서는 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -35.5$ kJ/mol, 높은 농도에서는 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -42.3$ kJ/mol 이었다. 그리고 Table 2에 의하면 $[\text{His}] = 10^{-3}$ M일 때 His의 덮임률 $\theta = 0.49$ (IE = 49%)이었다. His의 치환기인 imidazole (Im)은 2개의 N 원자와 3개의 C 원자로 구성된 이중 원자고리구조(heterocyclic structure)로 imidazole 고리의 π -전자와 N 원자에 있는 nonbonding 전자(n-전자) 쌍이 Ni의 d-orbital과 배위결합을 하여 화학흡착이 일어날 수 있을 것으로 보인다. 그러나 Im-고리에 있는 두 개의 N 원자 중 한 개는 amine ($-\text{NH}-$) 구조이므로 n-전자 쌍이 배위될 수 있지만 다른 하나는 iminium ion ($-\text{NH}^+=$)의 형태로 존재하여 n-전자가 없을 뿐 아니라 iminium ion이 갖는 양의 전하 때문에 배위결합에 참여할 수 없을 것이다. 반면에 Im 고리에 있는 두 개의 이중결합에 분포된 4개의 π -전자가 Ni-전극 표면에 배위될 수 있다. 따라서 His의 농도가 낮은 영역에서는 π -전자가 Lewis 염기로, Ni의 빈 d-궤도가 Lewis 산으로 작용하는 배위결합이 일어난다면 Im-고리가 Ni-전극에 흡착되므로 Im-고리의 입체적인 영향과 iminium 양이온의 흡착 방해로 덮임률은 0.5 이하로 약한 화학흡착이 일어나는 반면에 His의 농도가 높은 영역에서는 N-원자에 있는 n-전자 쌍이 배위되는 화학흡착이 일어나 Im-고리의

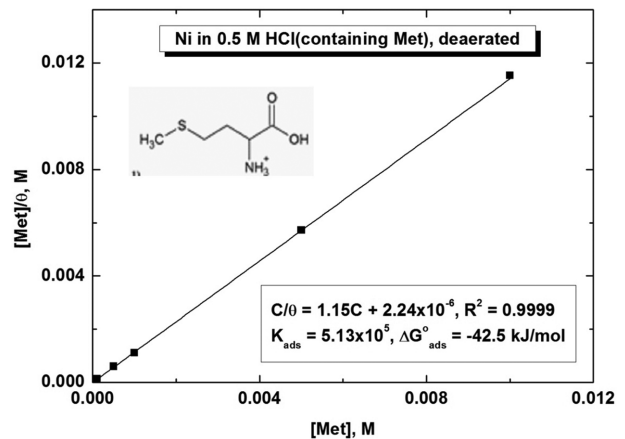


Figure 10. Curve fitting of methionine adsorption on nickel by Langmuir isotherm in deaerated 0.5 M HCl.

입체적 영향이 상대적으로 작아 덮임률이 0.5 이상이 되고 좀 더 강한 화학흡착이 일어나는 것으로 보인다.

HCl-Methionine의 경우: Fig. 5로부터 구한 Table 1의 자료로부터 Fig. 10을 얻었으며, Fig. 10은 HCl 용액에서 Met가 흡착되는 과정이 (14)식 즉 modified Langmuir isotherm이 잘 적용되고 있음을 보여 주고 있다. Inhibitor로써 His (Fig. 3)를 사용할 경우보다 Met (Fig. 5)를 사용할 경우에 농도 증가에 대한 E_{corr} 의 값이 양의방향으로 더 많이 이동하고 있다. 이럴 경우 산화반응이 일어나는 전극전위는 E_{pzc} 보다 양의 전위가 되어 Ni-전극의 표면은 양의 전하를 갖게 될 것이므로 Cl⁻의 선택흡착이 일어나 Met의 구조의 $-\text{NH}_3^+$ 와 전극표면의 {Ni-Cl⁻} 사이에 정전기적 인력이 작용하여 물리흡착이 일어날 수도 있을 것이다. 그러나 Fig. 10에서 구한 자유에너지 변화 $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -42.5$ kJ/mol은 Met이 Ni-전극에 화학흡착하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 Met의 흡착 현상은 Met의 치환기($\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$)에 있는 S 원자의 n-전자 쌍이 Cl⁻의 선택흡착 보다 우선하여 Ni의 빈 d-orbital에 배위되는 것으로 보인다. 유기화합물에 있는 S 원자에 있는 n-전자 쌍이 N 또는 O 원자에 있는 nonbonding 전자쌍 보다 화학흡착이 잘 되는 것으로 알려져 있다.^{28,29}

H_2SO_4 -Methionine의 경우: Fig. 6에서 구한 Table 2의 값을 보면 H_2SO_4 용액에 녹아 있는 Met의 농도가 증가함에 따라 IE가 증가하고 있다. 앞서서와 같은 방법으로 (14)식에 의한 modified Langmuir isotherm 또는 (15)식에 의한 Temkin isotherm을 적용하여 보니 Fig. 11과 같이 Temkin isotherm이 잘 적용되었다. $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -57.5$ kJ/mol로 화학흡착을 판가름하는 -40 kJ/mol 보다 음의 값을 보이는 것으로 보아 H_2SO_4 용액에서는 Met 역시 화학흡착이 잘 되는 것으로 보인다. HCl 용액에서는 Ni-전극 표면에 Cl⁻의 선택흡착과 Met의 화학흡착이 서로 경쟁적이었지만, H_2SO_4 용액에서는 Met의 흡착

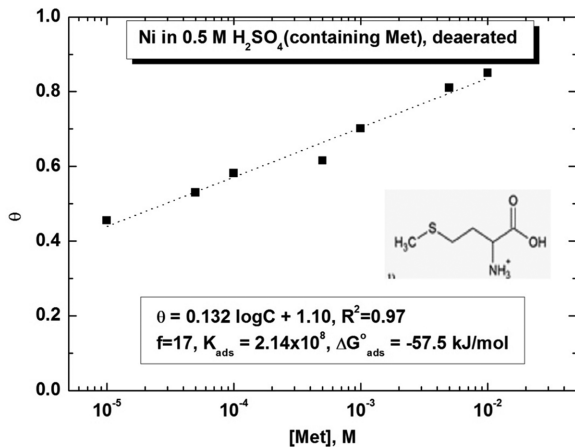


Figure 11. Curve fitting of methionine adsorption on nickel by Temkin isotherm in deaerated 0.5 M H₂SO₄.

은 Table 2에서 보는 바와 같이 다른 경우보다 IE가 크고 흡착 자유에너지 변화도 $\Delta G^{\circ}_{ads} = -57.5 \text{ kJ/mol}$ 이므로 화학 흡착만 일어난다고 할 수 있을 것이다.

결론

0.5 M HCl과 0.5 M H₂SO₄ 용액에서 histidine과 methionine은 Ni의 산화를 억제함으로써 Ni의 부식을 억제하고 있으며, 용액에 관계없이 methionine의 부식억제 효율이 histidine보다 높았다.

HCl 용액에서는 Cl⁻ 이온의 선택흡착으로 Ni-전극 표면이 {Ni-Cl}와 같이 음의 전하를 띠므로 histidine은 분자의 -NH₃⁺, -NH⁺ = 와의 정전기적 인력이 작용하는 물리흡착이 일어나며 modified Langmuir 등온식이 적용되었다. 그러나 H₂SO₄ 용액에서는 histidine 분자의 치환기인 imidazole에 있는 비결합 전자쌍(lone pair)인 π-전자 또는 nonbonding 전자가 Ni의 빈 d-orbital에 배위되는 화학흡착이 일어나는 것으로 보이며 Temkin의 대수함수 등온식이 적용되었다. Methionine의 경우 HCl 용액에서는 Langmuir 등온식이, H₂SO₄ 용액에서는 Temkin의 대수함수 등온식이 적용되었으며 Methionine 치환기에 있는 -S-의 비결합 전자가 Ni의 빈 d-orbital에 배위결합을 쉽게 할 수 있어 화학흡착이 일어나는 것으로 보인다.

Acknowledgments. 본 연구는 2014년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Abd El Al, E. E. *Corr. Sci.* **2003**, *45*, 759.

2. Kang, J.; Yang, Y.; Shao, H. *Corr. Sci.* **2009**, *51*, 1907.
 3. Gece, G.; Bilgic, S. *Corr. Sci.* **2010**, *52*, 3435.
 4. Hamed, E.; Abd El-REhim, S.S.; El-Shahat, M.F.; Shaltot, A. M. *Mat. Sci. Eng. B* **2012**, *177*, 441.
 5. Gavrilla, M.; Millet, J. P.; Mazille, H.; Marchadise, D.; Cuntz, J. M. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *123*, 164.
 6. Rossi, R.; Chini, F.; Straffelini, G.; Bonora, P. L.; Moschini, R.; Stampali, A. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *173*, 235.
 7. Guo, R.; Liu, T.; Wei, X. *Colloids and Surf. A* **2002**, *209*, 37.
 8. Mucalo, M. R.; Li, Q. *J. Colloid and Interf. Sci.* **2004**, *269*, 370.
 9. Ozyilmaz, A. T.; Kardas, G.; Erbil, M.; Yazici, B. *App. Surf. Sci.* **2005**, *242*, 97.
 10. Mishra, R.; Balasubramaniam, R. *Corr. Sci.* **2004**, *46*, 3019.
 11. Wall, F. D.; Martinez, M. A.; Vandenvayle, J. J. *Microsyst. Technol.* **2005**, *11*, 319.
 12. Seyeux, A.; Maurice, V.; Klein, L. H. Marcus, P. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 540.
 13. Kim, Y. J. *Kor. Chem. Soc.* **2013**, *57*, 533.
 14. Kim, Y. J. *Kor. Chem. Soc.* **2014**, *58*, 9.
 15. Rozenfeld, I. L. *Corrosion Inhibitors (Translated by Ron and Hilary Hardin)*, McGraw-Hill: New York, 1981.
 16. Sinko, J. *Prog. Org. Coat.* **2001**, *42*, 267.
 17. Zaferani, S. H.; Sharifi, M.; Zaarei, D.; Shishesaz, M. R. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 652.
 18. Saifia, H.; Bernarda, M. C.; Joiret, S.; Rahmounia, K.; Takenoutia, H.; Talhib, B. *Mat. Chem. Phys.* **2010**, *120*, 661.
 19. Bobina, M.; Kellenberger, A.; Millet, J.-P.; Muntean, C.; Vaszilcsin, N. *Corr. Sci.* **2013**, *69*, 389.
 20. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis, 7th Ed.*; Freeman & Co.: New York, 2007; p 182.
 21. Damaskin, B. B.; Petrii, O. A.; Batrakov, V. V. *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*; Uvarov. E. B., Ed.; Plenum press: New York, 1971; p 86.
 22. Bastidas, J. M.; Pinilla, P.; Cano, E.; Polo, J. L.; Miguel, S. *Corr. Sci.* **2003**, *45*, 427.
 23. Gileadi, E. *Electrode Kinetics for Chemists; Chemical Engineers and Material Scientists*; VCH Publisher: New York, 1993; p 267.
 24. Bockris, O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry; A Molecular Level Approach*; Plenum: New York, 1993; p 263.
 25. Atkins, P. W. *Physical Chemistry 4th Ed.*; Oxford University Press: Oxford, 1993; p 885.
 26. Badawy, W. A.; Ismail, K. M.; Fathi, A. M. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 4182.
 27. Ismail, K. M. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 7819.
 28. Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Kor. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 434.
 29. Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Kor. Electro. Chem. Soc.* **2009**, *12*(4), 311.
 30. Hamed, E.; Abd El-REhim, S. S.; El-Shahat, M. F.; Shaltot, A. M. *Materials Science and Engineering B*, **2011**, *177*, 441.
 31. Amin, M. A.; Khaled, K. F. *Corr. Sci.* **2010**, *52*, 1194.
 32. Khaleda, K. F. *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 5375.