

# NaCl 수용액내의 양성자와 디이소부틸니트로소아민의 치환흡착과 열역학적 특성

黃 金 小  
釜山水産大學 應用化學科

## Substitutional Adsorption and Thermodynamic Characteristics of Proton and Di-iso-butylnitrosoamine in NaCl Aqueous Solution

Kum-Sho HWANG

Department of Applied Chemistry, National Fisheries University of Pusan  
Namgu, Pusan, 608 Korea

Electrochemical adsorption always was accompanied with solvent displacement and relative size factor( $\chi$ ) of adsorbate and solvent and hydrogen coverage( $\theta$ ) on the lead anodic film electrode formed in phosphoric acid in NaCl solution and the sea water at 15~35°C were studied by means of constant current-potential method and potentiodynamic cathodic polarization method.

In this experiment, various constants and thermodynamic quantities calculated from the hydrogen coverage were also described to explain the reactivities of di-iso-butylnitrosoamine(DBNA) and proton ( $H^+$ ) according to the changes of interactions between solute and solvent in the bulk phase and interphase.

It was investigated that the average values of relative size factor and the coverage of hydrogen atoms studied with the electrode of lead anodic film formed in phosphoric acid solution in 60mM DBNA+0.5M NaCl and in 60mM DBNA+6‰ sea water were about 11.0 and 0.2 respectively.

Hydrogen evolution was electrochemical mechanism because of substitutional adsorption of aromatic substance with their delocalization of electrons, but in the case of non-charge transfer adsorption of aliphatic substance(DBNA) interacting relatively little with the electrode, it was combination mechanism.

### 서 론

전극들과 수용액사이의 계면, 특히 전기 이중층에서 일어나는 전극반응을 규명하기 위한 보고(Delahaay, 1933; Yeager 등 1972; Bockris 등 1977)는 많으며, 수용액에 유기물질을 첨가하고 전극계면내에서 용매치환 흡착에 의한 전극반응의 연구는 Damskin 등(1971), Kim 등(1976) 및 Bockris 등(1977)이 한 바 있다. 최근에는 반도체 재료, 전기에너지 생산 및 금속의 부식 억제제등으로 널리 사용하기 위하여 금속산화피막을 전극으로써 활용한 전기화학

반응연구(Yeager 등, 1978)에 관심이 집중되고 있으나 자연그대로의 환경하에서 금속산화피막이 연구되지는 못했다. 그래서 Hwang(1981a, b)은 무기물질과 유기물질이 공존하는 실험조건하에서 산화피막의 전극반응을 시도하여 실험조건을 다방면으로 조사한 바 있다. 본 연구는 단일 용액인 NaCl 수용액과 혼합 용액인 해수 수용액내에 유기물질 DBNA를 첨가하여서 납 산화피막 전극을 이용한 부식반응을 보다 구체적으로 연구하여 전기화학적 기초자료를 얻었으므로 보고한 것이다.

방 법

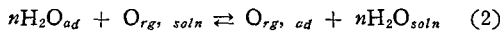
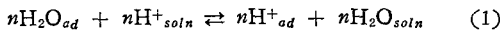
1. 재료 및 실험방법

0.5M NaCl 용액과 6% 해수용액을 온도 15°C에서 35°C 까지 5°C 간격으로 변화시키며, 납 인산피막 전극을 제작하여서 전극 재료로 사용하였고, constant current-potential 방법(Hwang, 1981b)으로 전극에 공급될 전류밀도 범위를 일차 측정 한 후 이 전류밀도는 부식 전류밀도를 구하는데 사용되었다. 그리고 실험중 용매치환 흡착에 의한 음극 부식과정이 불규칙한 재현성을 보일때는 potentiodynamic cathodic polarization 방법(Peterson 등, 1981)도 병행해서 사용하였다.

2. 부식과정 및 계산방법

1) 유기물질의 용매치환 흡착

유기물질의 여러 가지 역할이 있으나 그 중에서도 부식을 줄이기 위한 억제제, 광택제, 그리고 하전이동(charge transfer) 반응의 저해제로써 사용된다. 본 연구에 사용된 지방족 유기화합물인 DBNA 혹은 양성자가 용매인 물분자와 전극표면에서 어떻게 치환 흡착반응에 관여하는 가를 알기 위해 용매치환에 의한 전기화학적 흡착반응을 다음과 같이 가정하였다. 양성자의 화학적 흡착반응이 (1)식과 같이 일어난 다음 흡착된 양성자는 음극으로부터 에너지를 받아 환원반응에 참여하고, DBNA는 제2단계의 흡착된 물분자와 (2)식처럼 용매치환이 이루어져 각각 음극 반응에 참여하게 된다면, 음극과 용액사이에서 일어나는 음극 총괄반응은 (1)식과 (2)식으로 나타낼 수 있다.



그리고 (2)식에서 유기물질의 피복율( $\theta_{org}$ )은 치환 흡착반응때 질량작용의 법칙에 따라 (3)식으로 나타낼 수 있다(Damaskin 등, 1971)

$$\frac{\theta_{org}}{1-\theta_{org}} = \frac{C_{org}}{C_w} e^{-\Delta G_{ad}/RT} \quad (3)$$

$\theta_{org}$ 는 유기분자들에 의해서 전극표면에 점유된 피복율이고,  $C_{org}$ 와  $C_w$ 는 유기분자와 물분자의 용액 태반에서의 농도이며,  $\Delta G_{ad}$ 는 유기분자들이 치환 흡착 반응때 필요했던 총 자유에너지의 변화량이다. 따라서 (3)식의  $\Delta G_{ad}$  값은 (1)식과 (2)식 반응의 총합이 되므로

$$\Delta G_{ad_1} = n\langle(G_{H^+})_{ad}\rangle + n\langle(G_{H_2O})_{soln}\rangle - n\langle(G_{H^+})_{soln}\rangle - n\langle(G_{H_2O})_{ad}\rangle = n\langle\Delta G_{H^+}\rangle - n\langle\Delta G_{H_2O}\rangle \quad (4)$$

$$\Delta G_{ad_2} = (G_{org})_{ad} + m\langle(G_{H_2O})_{soln}\rangle - (G_{org})_{soln} - m\langle(G_{H_2O})_{ad}\rangle = \Delta G_{org} - m\langle\Delta G_{H_2O}\rangle \quad (5)$$

(4)식과 (5)식으로부터

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad_1} + \Delta G_{ad_2} = n\langle\Delta G_{H^+}\rangle + \Delta G_{org} - (n+m)\langle\Delta G_{H_2O}\rangle \quad (6)$$

흡착된 물분자와 용매치환된 DBNA의  $\Delta G_{ad}$  값을 앞으로써, 음극반응시 전극표면에 흡착된 DBNA의 흡착정도를 계산하기 위하여 (3)식을 보완한 (7)식을 본 실험에서 사용하였다(Kim, 1976; Bocrkis 등, 1981).

$$\frac{\theta_{org}}{(1-\theta_{org})^x} = \frac{C_{org}}{C_w} \cdot \exp - \frac{n\langle\Delta G_{H^+}\rangle + \Delta G_{org} - (n+m)\langle\Delta G_{H_2O}\rangle}{RT} \quad (7)$$

여기서 (4), (5), (6) 및 (7)식에서  $(G_{H^+})_{soln}$ ,  $(G_{H_2O})_{soln}$ ,  $(G_{H^+})_{ad}$  및  $(G_{H_2O})_{ad}$ 는 용액 또는 음극에서 흡착되는데 필요한 양성자와 물분자의 자유에너지 값이며,  $(G_{org})_{soln}$ 과  $(G_{org})_{ad}$ 는 용액 또는 음극에서 DBNA가 흡착되는데 필요한 자유에너지 값이다.

2) 수소원자의 피복율과 자유에너지

(1)식 반응의  $H^+_{ad}$ 는 inner Helmholtz plane 내에서 물분자와 어느 정도 수화되어 있고 약한 흡착 상태이나, 음극으로부터 충분한 전기에너지에 의하여 수소기체가 발생되는 방전과정은 (8)식과 같다고 가정할 때(Kim, 1976), 음극에 피복되어 있는 수소원자의 피복율은 다음과 같이 구했다.



음극전위  $\Delta\phi=0$ [(8)식]에서, 수소원자로 피복되어 있는 전극표면의 분율을  $\theta_0$ 라 하면

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{\theta_0}{1-\theta_0} \exp(F/RT)\Delta\phi \quad (9)$$

(9)식으로부터 방전과정 단계에서 전극표면에 흡착된 수소원자의 피복량을 알 수 있고, (9)식 중의  $F$ 는 Faraday이다. 다음에 수소 발생이 (10)식과 같이



결합과정 단계에 의하여 진행된다면 어느 과전압에서 전 음극 전류밀도( $\vec{i}_x$ )는  $\vec{i}_x = \vec{i}_1$ 이고, 정류상태하에서

$\vec{i}_1 = \vec{i}_2$ 이다. 그리고 부식전위에서 ( $\Delta\phi=0$ ,  $\theta=\theta_0$ ,  $P_{H_2}=P_0$ 와 같다고 하면) 부식전류밀도 ( $i_{corr}$ )는

$$i_{corr} = \tau \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_{ad}/RT} c_n F = i_{-2} - i_2 \quad (11)$$

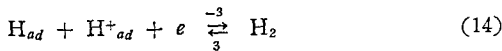
$i_{corr}$  값은 Tafel의 approximation method(Fontana 등, 1978)를 사용함으로써 (12)식으로 부터 계산되며, (11)식 중의  $\tau$ 는 투과계수(transmittance coefficient)이다.

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta i_x} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} = \frac{0.026}{i_{corr}} \quad (12)$$

$\beta_a$ 와  $\beta_c$ 는 양극 및 음극반응때의 Tafel 기울기이다 (Bard 등, 1980). (10)식 반응의 수소발생이 비가역 환원반응이므로, 결합과정 단계에서 수소원자로 피복되어 있는 음극 표면의 피복율( $\theta$ )은 (13)식으로부터 구해졌다.

$$\frac{\vec{i}_x}{i_{corr}} = \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \quad (13)$$

마지막으로



(14)식의 반응이 수소 발생과정이라 할 때

$$\vec{i}_x = \vec{i}_1 + \vec{i}_3 \quad (15)$$

따라서

$$\begin{aligned} \frac{\vec{i}_x}{i_{corr}} &= \frac{\theta}{\theta_0} \exp\{-(\alpha F/RT)\Delta\phi\} \\ &= \frac{\theta}{\theta_0} \exp\{(2.303/\beta_c)\Delta\phi\} \end{aligned} \quad (16)$$

(16)식 중의  $\beta_c$ 는 (17)식과 같다.

$$\beta_c = -\frac{2.303RT}{\alpha n F} \quad (17)$$

그리고 (13)식과 (16)식으로부터 전극표면에 흡착된 수소원자의 피복율( $\theta$ )을 각각 알 수 있으므로 흡착된 수소원자의 포텐셜에너지( $U_a$ )는 평균치로서 사용되었다(Bockris 등, 1971).

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{1-\theta} &= A \left( \frac{1}{h_2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U_a}{RT}\right) \\ \text{단, } A &= \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right) \frac{S}{N_s} \left\{ \frac{h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 I k T} \cdot \frac{1}{k T} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (18)$$

따라서 (18)식 중의  $U_a$  값은 (19)식 중의 탈착에너지 ( $\Delta H_{desorp}$ ) 값으로부터 구할 수 있고, (19)식은 (20)식의 의미를 가진다.

$$-\Delta H_{desorp} = U_m - 2U_a \quad (19)$$

(19)식에서  $U_m$ 은 기체상태로 존재할 때 수소분자의

포텐셜에너지로서 Bockris 등(1971)과 Delahay (1966)에 의하여 구하여진 값,  $-102\text{kcal/mole}$ 을 본 계산에서 이용하였다. (19)식의 탈착에너지는 (20)식으로 나타낼 수 있다.

$$-\Delta H_{desorp} = \Delta H_{ad} = E_i + E_{disp} + E_R \quad (20)$$

(20)식의  $E_i$ 는 image force 이고,  $E_{disp}$ 는 dispersion force 이며,  $E_R$ 은 repulsion force 이다. 그리고 (3), (6) 및 (7)식 중의  $\Delta G_{ad}$  값은 본 실험에서

$$\Delta G_{eq} = \Delta G_a + \Delta G_c = \Delta G_{desorp} + \Delta G_R + \Delta G_c \quad (21)$$

(21)식에서  $\Delta G_{desorp} = \Delta H_{desorp} - T\Delta S_{desorp}$  이므로

$$\Delta G_{eq} = \Delta H_{desorp} - T\Delta S_{desorp} + \Delta G_R + \Delta G_c \quad (22)$$

음극반응이 주로 일어나는 반응에서는  $\Delta G_c = \Delta G_{ad}$  이므로, (22)식은

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{eq} - \beta F \Delta \phi \quad (23)$$

즉, 음극환원반응에 필요한 총 자유에너지의 변화량은 (23)식으로부터 계산되었다.

## 결과 및 고찰

### 1. 양성자(H<sup>+</sup>)와 DBNA의 반응성

해수 수용액에서 납 인산피막전극의 특성과 양성자 및 DBNA의 음극 반응성을 조사하기 위하여 constant current-potential 방법과 용매치환에 의한 부식반응은 potentiodynamic cathodic polarization 방법도 병행하여 실험하였다(Table 1~6참조). 본 실험에서 다공성의 납 인산피막전극을 사용했을 때, Hwang(1981b)이 보고한 것처럼 온도 15°C와 25°C 범위에서 0.5M NaCl 수용액중의 양성자는 1단계 환원반응을 하였고, 온도가 30°C 이상으로 되면 2단계의 환원반응들이 생겼다. 이와 비슷한 경향이 6% 해수 수용액에서도 나타나서 15°C와 20°C에서 양성자에 의한 1단계만의 환원반응이 일어났고, 25°C 이상에서는 양성자의 2단계 환원반응이 생겼다. 이 사실은 납 산화피막전극인 경우만 나타남을 재확인한 것이다. Hwang(1981a)은 galvanostatic 방법으로 실험했을 때 알루미늄 산화피막전극, 구리 산화피막전극 및 아연 산화피막전극인 경우 불안정한 전극의 특성을 보여 주나, 납 산화피막전극은 안정된 전극으로서 재현성있는 특성을 보여 준다고 보고한 사실과 잘 일치한다. 그리고 유기물질의 특성을 알아보기 위하여 0.5M NaCl 수용액과 6% 해수 수용액에 60 mM DBNA를 각각 첨가했을 때, 15°C와 20°C에서 DBNA가 환원반응에는 참여하지는 않고 두 수용액중에서 양성자가 각각 환원됨으로써 나타난 1단

제는 DBNA를 첨가하지 않고 실험한 0.5M NaCl 수용액과 6% 해수 수용액에서의 1단계 환원반응과는 양성자의 음극반응 특성이 매우 달랐다. 즉, 0.5M NaCl 수용액과 6% 해수 수용액에 DBNA를 첨가해서 음극 환원반응을 시키면, 양성자와 DBNA는 음하 전의 전극표면에서 (1)식과 (2)식처럼 서로 용매치환 흡착한 후에, 외부에서 걸어준 전기에너지에 의하여 (8)식→(10)식의 결합과정 및 (8)식→(14)식과 같은 전기화학적 과정에 의해 음극 표면에서 환원되어 수소기체가 발생한다. 그러나 NaCl 또는 해수 수용액에서 제1단계(물분자와 이온과의 상호작용단계)는 수용액중의 양성자가 전기화학적 반응전에 음극에서 주로 flopped-down 상태의 흡착상태를 유지하지만, 전기화학적 반응이 진행됨에 따라 흡착된 물분자들과 양성자와의 용매치환 속도가 가속된다. 제2단계(음극과 이온의 상호작용단계)는 음극표면에 잔유한 물분자와 유기물질과의 용매치환 흡착반응이 일어날 때, 음극에 흡착된 물분자는 부분적으로 flopped-down 상태에서 flipped-up 상태로 존재할 것은 분명하다(Bockris 등, 1977).

마지막 단계에서, 유기물질이 전극에 소량 존재하는 물과 치환된 후 최대 흡착이 일어날 경우, 전극표면의 음하전 분포는 최소가 될 것이다. 그러나 이와 같은 현상은 거의 일어나지 않을 것이고 전반적으로 반응의 속도 결정단계는 제2단계가 될 것이다. 왜냐하면, Hwang(1981a)은 제1단계의 transition time( $\tau_{1/4}$ )값이 NaCl과 해수 수용액에서 0.22~1.40sec 범위로서 거의 일치함을 보고한 바 있고, 두 수용액에 유기물질 DBNA를 첨가했을 때 얻어진 transition time( $\tau_{1/4}$ ) 값이 많은 차이가 있었기 때문이다.

2. 수소원자의 피복율과 분자크기의 비

Bockris 등(1977)에 의하면 대체로 전극반응 때, 물분자는 전극표면을 70% 이상 피복하고 있어서 음극반응때 반드시 용매치환이 수반되며, 지방족 유기물질은 비하전이동(non-charge transfer)의 흡착을 한다고 하였다. 또한 전극은 전부 또는 부분적으로 0.3V 이상의 과전압에서 수소원자로 흡착된다고 Yeager 등(1972)이 보고한 바 있다. 15~20°C 범위에서 제1단계와 제2단계의 환원반응이 결합과정에 의해서 수소기체가 발생할 경우 분자크기의 비(X)는 각각 평균했을 때 11.4와 11.0으로서 같았고, 25~35°C 범위에서는 14.0과 11.6으로서 약간 다른 값이었다. 즉, 유기물질이면 X의 값이 대개 4.0이상이라고 보고(Damaskin 등, 1971)된 사실도 있지만, 본 실험에서 사용된 DBNA가 지방족 화합물이기 때문에 다소 큰값을 가지는 것 같다. 그리고 피복율은 15~20°C 범위에서 0.302와 0.270이며 25~35°C 범위에서 0.194와 0.260이었다. Kim(1976)은 온도 25°C에서 pH 2.36의 cupferron 수용액을 같은 실험방법으로 연구한 바 있으며, 이 연구에서 전기화학적 탈착과정때의 피복율은 과전압이 변화하더라도 거의 일정하게 변하지 않고 0.2가 됨을 보고한 사실과 거의 일치한다. 따라서 지방족 유기물질, DBNA처럼 non-charge transfer 흡착이 일어나는 경우, 수소발생은 주로 결합과정에 의해서 일어남을 알 수 있다. 그리고  $\pi$ - 전자들이 반응에 관여하는 방향족 유기화합물의 경우, 용매치환된 상태에서의 수소발생은 전기화학적 과정에 의해서 주로 발생하며, 이때의 수소의 피복율은 0.2정도였다. Bockris 등(1977)도 Hg-전극에서 수소의 피복율은 0.2라고 한 사실과 잘 일치한다.

Table 1. Relative size factor( $\chi$ ) of adsorbate and solvent and hydrogen coverage( $\theta$ ) of 60mM DBNA+0.5M NaCl on the pb-phosphate anodic film electrode

Temp. (°C)	Electrochem. step	$\Delta\phi$ (V)	$i_x \times 10^5$ (A/cm <sup>2</sup> )	Combination mechanism		Electrochemical mechanism	
				$\chi_1$	$\theta_1$	$\chi_2$	$\theta_2$
15	1st	-0.633 ~ -0.678	4.4	7.7	0.439	$2.9 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.695 ~ -0.751	21.0	11.2	0.257	$2.1 \times 10^3$	$3.6 \times 10^{-3}$
20	1st	-0.640 ~ -0.725	5.5	15.1	0.164	$6.4 \times 10^3$	$1.4 \times 10^{-3}$
	2nd	-0.733 ~ -0.779	21.0	10.7	0.282	$1.8 \times 10^3$	$4.3 \times 10^{-3}$
25	1st	-0.107 ~ -0.179	5.5	14.4	0.180	$2.0 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.203 ~ -0.239	23.0	10.4	0.296	$8.0 \times 10^1$	$6.4 \times 10^{-2}$
30	1st	-0.108 ~ -0.144	6.4	12.2	0.237	$9.1 \times 10^1$	$5.2 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.154 ~ -0.199	14.5	10.8	0.282	$7.7 \times 10^1$	$6.4 \times 10^{-2}$
35	1st	-0.064 ~ -0.150	5.0	15.4	0.164	$2.1 \times 10^2$	$2.3 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.156 ~ -0.264	19.0	13.5	0.202	$2.2 \times 10^2$	$2.3 \times 10^{-2}$

Table 2. Relative size factor( $\chi$ ) of adsorbate and solvent and hydrogen coverage( $\theta$ ) of 60mM DBNA+6‰ sea water on the pb-phosphate anodic film electrode

Temp. (°C)	Electrochem. step	$\Delta\phi$ (V)	$i_x \times 10^5$ (A/cm <sup>2</sup> )	Combination mechanism		Electrochemical mechanism	
				$\chi_1$	$\theta_1$	$\chi_2$	$\theta_2$
15	1st	-0.165 ~ -0.233	4.4	11.9	0.172	$4.2 \times 10^3$	$3.4 \times 10^{-3}$
	2nd	-0.240 ~ -0.308	19.4	10.0	0.242	$1.9 \times 10^2$	$2.7 \times 10^{-2}$
20	1st	-0.135 ~ -0.236	5.5	12.6	0.154	$3.4 \times 10^2$	$1.4 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.268 ~ -0.350	25.0	10.5	0.222	$2.7 \times 10^2$	$1.9 \times 10^{-2}$
25	1st	-0.105 ~ -0.123	2.9	13.2	0.142	$2.7 \times 10^2$	$1.6 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.155 ~ -0.263	15.0	11.3	0.200	$2.1 \times 10^2$	$2.3 \times 10^{-2}$
30	1st	-0.105 ~ -0.177	6.5	10.3	0.237	$9.0 \times 10^1$	$4.8 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.171 ~ -0.225	14.5	9.6	0.266	$9.0 \times 10^1$	$5.1 \times 10^{-2}$
35	1st	-0.064 ~ -0.150	3.3	12.5	0.164	$1.7 \times 10^2$	$2.5 \times 10^{-2}$
	2nd	-0.156 ~ -0.264	20.0	10.7	0.221	$4.3 \times 10^2$	$1.4 \times 10^{-2}$

Table 2도 같은 방법으로 60mM DBNA+6‰ 해수 수용액에 대한  $\chi$  값과  $\theta$  값을 구한 것이며, 제1단계 환원반응은 전류밀도  $2.9 \times 10^{-5} \sim 6.5 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 범위에서, 제2단계 환원반응은  $14.5 \times 10^{-5} \sim 25.0 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 범위에 걸쳐 전기에너지를 공급하였을 때 측정이 가능하였다. 역시 60mM DBNA+0.5M NaCl 수용액처럼 결합과정에 의해서 수소가 주로 발생할 때, 15~20°C 범위에서 제1단계와 제2단계 환원반응의  $\chi_1$  값은 12.3과 10.3이고  $\theta_1$  값은 0.163과 0.232였으며, 25~35°C 범위에서의  $\chi_1$  값은 12.0과 10.5였고,  $\theta_1$  값은 0.18과 0.229이다. 즉, 15~35°C 범위에서 결합과정에 의하여 수소 기체가 발생할 경우, 제1단계의  $\chi_1$  값과  $\theta_1$  값이 제2단계의 값들과 거의 같다고 볼 수 있다. 그리고 Table 1과 Table 2에서 전기화학적 과정에 의해서 수소기체가 발생할 경우,  $\theta_2$ 는 너무 적어서 흡착이 거의 일어나지 않는 상태를 나타내며,  $\chi_2$ 는  $\chi_1$ 보다 월등히 큰 값이므로 현재로서 이론이 없어 설명하기 어렵다. 아마 DBNA가 제3단계처럼 최대 흡착이 일어나서 수소원자의 흡착을 거의 막는 단계일 것으로 추측된다.

### 3. 열역학적 성질

Hwang(1981b)은 constant current-potential 방법으로 NaCl 과 해수 수용액에 DBNA 를 첨가하여 온도 변화에 따른 전이전압과 평형전압 등을 얻었지만, 열역학적 값  $\Delta H'$ ,  $\Delta S'$  및  $\Delta G$  를 구하기에는 정성적인 설명밖에 되지 못했다. 그래서 potentiodynamic cathodic polarization 방법을 병행해서 음극부식반응을 연구했을 때, 다음과 같이 보다 구체적인 열역학적 자료를 얻을 수 있었다. Table 3은 0.5M NaCl 수용액에서 수소원자가 흡착할 때의 제1단

계 포텐셜에너지,  $U_a$  값이 온도 15°C, 20~25°C 및 30°C 일 때 각각 -34.8, -49.9 및 -61.0kcal/mole 로서 음의 값으로 증가했으며, 제2단계의 포텐셜에너지 값도 같은 경향이었다. 그러나 (20)식으로부터 구한 흡착엔탈피,  $\Delta H_{ad}$  값은 15~25°C 범위에서 -32.3kcal/mole 에서 -2.2kcal/mole 까지 감소하였고, 30~35°C 범위에서는 20.0kcal/mole 에서 6.9kcal/mole 까지 양의 값으로서 감소하였다. 이 현상은 15~25°C 에선 수소가 이온과 같은 양이온과 음의 전기량으로 하전된 전극과의 상호작용 중, image force 와 dispersion force 가 주로 작용했으나, 온도가 30~35°C 로 증가함에 따라 양이온과 물분자와의 상호작용력이 생겨서 내부헬모르츠층(IHP)내에 흡착되어 있던 양이온이 외부헬모르츠층(OHP) 쪽으로 화학결합력이 변화하여 생긴 것으로 추측되며(Bockris 등, 1977), Table 5의 0.5M NaCl 수용액에 DBNA 를 첨가한 경우에도 같은 현상이었다. 즉 0.5M NaCl 수용액에서 15~35°C 범위까지 온도가 증가함에 따라 양이온과 음극간의 상호작용력은 약화되지만, 양이온과 물분자와의 상호작용력은 오히려 증가하기 때문이며, NaCl 과 해수 수용액내에서 수소가 이온의 활동도 변화가 있게 된 것이다(Våland, 1980; Whitfield 등, 1981; Wolf 등, 1981).

온도가 낮을 때에는 제1단계가 우세한 반응으로써 진행하나, 온도가 높아지면 용매와의 수화능력, 즉 화학결합력이 증대되어서 제1단계의 역반응이 생기게 된다(Bockris 등, 1977). 그러나 Table 4의 해수 수용액과 이 해수 수용액에 DBNA 를 첨가했을 때 화학적 상호작용력과 분산력(dispersion force)이 주로 작용했으며 DBNA 를 첨가한 것이 오히려 수소의 흡착력을 상당히 억제한 것 같다. Table 3~6에

Table 3. Various constants and thermodynamic quantities calculated from hydrogen coverage at 0.5M NaCl

Temp. (°C)	Electro-chem. step	$\Delta\phi$ (V)	$\frac{\theta_1}{1-\theta_1}$	$\frac{\theta_2}{1-\theta_2}$	$f_{H_2}^{1/2}$ (atm <sup>1/2</sup> )	$U_a$ (kcal/mole)	$\Delta H_{desorp}$ (kcal/mole)	$\Delta G_{ad}$ (kcal/mole)	$K_{ad}$ (mole °K)
15	1st	-0.540 ~ -0.698	0.169	$1.5 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{11}$	-34.8	32.3	-8.2	$1.7 \times 10^6$
	2nd	-0.688 ~ -0.721	0.421	$5.6 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{12}$	-33.6	34.9	-10.6	$1.1 \times 10^8$
20	1st	-0.003 ~ -0.045	0.277	$6.9 \times 10^{-2}$	2.8	-50.7	0.586	-8.9	$4.3 \times 10^6$
	2nd	-0.058 ~ -0.108	0.519	$1.8 \times 10^{-1}$	32.6	-49.8	2.4	-9.7	$1.7 \times 10^7$
25	1st	-0.095 ~ -0.131	0.194	$2.2 \times 10^{-2}$	89.7	-49.1	3.9	-8.7	$2.4 \times 10^6$
	2nd	-0.144 ~ -0.216	0.304	$4.0 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^3$	-47.9	6.2	-9.2	$5.6 \times 10^6$
30	1st	0.465 ~ 0.339	0.167	$1.8 \times 10^{-1}$	$5.6 \times 10^{-6}$	-61.0	-20.0	-8.6	$1.6 \times 10^6$
	2nd	0.432 ~ 0.306	0.329	$6.0 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-5}$	-60.9	-19.9	-9.5	$7.1 \times 10^6$
35	1st	0.032 ~ -0.025	0.245	$6.2 \times 10^{-2}$	1.1	-54.5	-6.9	-9.4	$4.0 \times 10^6$
	2nd	-0.036 ~ -0.090	0.358	$9.7 \times 10^{-2}$	11.3	-53.4	-4.8	-9.8	$7.6 \times 10^6$

Table 4. Various constants and thermodynamic quantities calculated from hydrogen coverage at 6‰ sea water

Temp. (°C)	Electro-chem. step	$\Delta\phi$ (V)	$\frac{\theta_1}{1-\theta_1}$	$\frac{\theta_2}{1-\theta_2}$	$f_{H_2}^{1/2}$ (atm <sup>1/2</sup> )	$U_a$ (kcal/mole)	$\Delta H_{desorp}$ (kcal/mole)	$\Delta G_{ad}$ (kcal/mole)	$K_{ad}$ (mole °K)
15	1st	-0.609 ~ -0.710	0.196	$1.6 \times 10^{-3}$	$7.2 \times 10^{11}$	-34.0	32.1	-8.1	$1.4 \times 10^6$
	2nd	-0.713 ~ -0.758	0.392	$4.5 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{12}$	-32.8	36.6	-8.9	$5.6 \times 10^6$
20	1st	-0.505 ~ -0.588	0.204	$3.1 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^9$	-37.6	26.8	-8.3	$1.5 \times 10^6$
	2nd	-0.613 ~ -0.671	0.358	$6.1 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{11}$	-35.9	30.4	-8.9	$4.3 \times 10^6$
25	1st	-12.6 ~ -34.2	0.137	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-7.9	$6.2 \times 10^5$
	2nd	-47.2 ~ -50.8	0.043	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-6.6	$6.9 \times 10^4$
30	1st	-2.2 ~ -25.6	0.012	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-5.2	$5.5 \times 10^3$
	2nd	-24.0 ~ -40.2	0.015	0	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-5.4	$7.8 \times 10^3$
35	1st	-0.192 ~ -0.198	—	0.403	$7.0 \times 10^{-4}$	-59.5	-17.1	10.8	$2.6 \times 10^{-8}$
	2nd	-0.252 ~ -0.018	0.160	$1.7 \times 10^{-2}$	0.294	-56.4	-10.8	-8.5	$9.2 \times 10^5$

Table 5. Various constants and thermodynamic quantities calculated from hydrogen coverage at 60mM DBNA+0.5M NaCl

Temp. (°C)	Electro-chem. step	$\Delta\phi$ (V)	$\frac{\theta_1}{1-\theta_1}$	$\frac{\theta_2}{1-\theta_2}$	$f_{H_2}^{1/2}$ (atm <sup>1/2</sup> )	$U_a$ (kcal/mole)	$\Delta H_{desorp}$ (kcal/mole)	$\Delta G_{ad}$ (kcal/mole)	$K_{ad}$ (mole °K)
15	1st	-0.633 ~ -0.678	0.784	$2.6 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{11}$	-35.3	33.3	-10.0	$3.8 \times 10^7$
	2nd	-0.695 ~ -0.751	0.345	$3.7 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{12}$	-33.9	34.2	-9.0	$6.7 \times 10^6$
20	1st	-0.640 ~ -0.725	0.196	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{12}$	-34.1	33.8	-8.5	$2.2 \times 10^6$
	2nd	-0.733 ~ -0.779	0.392	$4.3 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{13}$	-33.1	35.8	-9.3	$8.6 \times 10^6$
25	1st	-0.107 ~ -0.179	0.219	$2.5 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^2$	-48.5	5.2	-8.8	$2.9 \times 10^6$
	2nd	-0.203 ~ -0.239	0.421	$6.4 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^3$	-47.2	7.8	-9.6	$1.1 \times 10^7$
30	1st	-0.108 ~ -0.144	0.311	$5.5 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^2$	-50.1	2.0	-9.4	$6.0 \times 10^6$
	2nd	-0.154 ~ -0.199	0.392	$6.9 \times 10^{-1}$	$9.9 \times 10^2$	-49.1	4.0	-9.7	$9.9 \times 10^6$
35	1st	-0.064 ~ -0.150	0.196	$2.4 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^2$	-51.5	-0.4	-9.1	$2.4 \times 10^6$
	2nd	-0.156 ~ -0.264	0.253	$2.5 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^4$	-49.2	3.6	-9.4	$4.0 \times 10^6$

Table 6. Various constants and thermodynamic quantities calculated from hydrogen coverage at 60mM DBNA+6% sea water

Temp. (°C)	Electro-chem. step	$\Delta\phi$ (V)	$\frac{\theta_1}{1-\theta_1}$	$\frac{\theta_2}{1-\theta_2}$	$f_{H_2}^{1/2}$ (atm <sup>1/2</sup> )	$U_a$ (kcal/mole)	$\Delta H_{desorp}$ (kcal/mole)	$\Delta G_{ad}$ (kcal/mole)	$K_{ad}$ (mole <sup>-1</sup> °K)
15	1st	-0.165 ~ -0.233	0.208	$1.7 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^3$	-44.7	12.7	-8.1	$1.4 \times 10^6$
	2nd	-0.240 ~ -0.308	0.320	$2.8 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^4$	-43.9	14.3	-8.6	$3.3 \times 10^6$
20	1st	-0.135 ~ -0.236	0.182	$1.4 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^3$	-43.4	9.3	-8.1	$1.1 \times 10^6$
	2nd	-0.268 ~ -0.350	0.286	$1.9 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^5$	-43.8	14.5	-8.7	$3.1 \times 10^6$
25	1st	-0.105 ~ -0.123	0.166	$1.6 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^1$	-48.9	4.3	-8.2	$1.0 \times 10^6$
	2nd	-0.155 ~ -0.263	0.250	$2.4 \times 10^{-2}$	$7.5 \times 10^3$	-46.9	8.2	-8.7	$2.4 \times 10^6$
30	1st	-0.105 ~ -0.177	0.310	$5.1 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^2$	-49.7	2.7	-9.1	$3.6 \times 10^6$
	2nd	-0.171 ~ -0.225	0.363	$5.3 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^3$	-48.4	5.2	-9.3	$5.1 \times 10^6$
35	1st	-0.067 ~ -0.112	0.196	$2.6 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^1$	-52.0	-1.9	-8.8	$1.5 \times 10^6$
	2nd	-0.300 ~ -0.480	0.284	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^7$	-45.0	12.2	-9.2	$2.9 \times 10^6$

서 흡착된 분자종들이 이웃한 다른 분자들과 상호작용없이 독립적으로 존재할 때, Kim등(1976)이 보고한 것처럼 총 자유에너지,  $\Delta G_{ad}$  값은 수소원자의 피복율이 달라지더라도 -8.0 ~ -10.0kcal/mole의 범위에 속하는 값이었다. 즉, (23)식에서  $\Delta G_{ad}$ 의 값은 물리적 흡착에너지밖에 안되지만, 반면에 부식산화·환원반응이 평형상태를 유지할때의 총 자유에너지,  $\Delta G_{eq}$ 의 값이 큰 값이므로 비가역 부식환원반응이 우세하게 진행한 반응이었다. 다시 말하면 (1), (2), (8), (10) 및 (14)식의 총 평형상수( $K_{ad}$ )는 Fried(1973)가 한 방법으로 구할 수 있으며, 본 연구에서 용매치환에 의한 흡착형태는 Langmuir type임을 알 수 있다(Table 3~6 참조).

### 결론 및 요약

단일 용액인 NaCl 수용액과 혼합 용액인 해수 수용액에 유기물질, DBNA를 첨가하고 납 산화피막을 음극으로 사용한 constant current-potential 방법과 용매치환 흡착에 의한 부식반응을 조사하기 위해 potentiodynamic cathodic polarization 방법을 병행해서 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 납 산화피막을 사용하여 60mM DBNA+0.5M NaCl 수용액과 60mM DBNA+6% 해수 수용액에서 결합과정에 의하여 수소기체가 발생할 때 분자크기의 비(X)는 11.0 정도의 값을 가지며, 수소원자의 피복율은 약 0.2였다.

2) 지방족 유기물질, DBNA의 non-charge transfer 흡착이 수용액에서 일어나는 경우, 수소발생은 결합과정에 의해서 일어나나,  $\pi$ -전자들이 반응에 관

여하는 방향족 유기화합물의 용매치환 흡착때의 수소발생은 전기화학적 반응에 의하여 주로 일어났다.

3) 0.5M NaCl 수용액에서 15~35°C 범위까지 온도가 증가함에 따라 양이온과 음극간의 상호작용력에 기인한  $\Delta H_{ad}$  값은 약화되지만, 양이온과 물분자와의 상호작용력은 오히려 증가하는 것 같다.

### 문 헌

- Bard, A. J. and L. R. Faulkner. 1980. "Electrochemical methods." fundamental and applications. John Wiley & Sons, New York, p. 97-110.
- Bockris, J. O'M. and P. K. Subramangen. 1971. The equivalent pressure of molecular hydrogen in cavities within metals in terms of the overpotential developed during the evolution of hydrogen. *Electrochimica Acta*, 16, 2169-2179.
- Bockris, J. O'M. and A. K. N. Reddy. 1977. "Modern electrochemistry." an introduction to an interdisciplinary area. vol. 2. Plenum Press, New York, p. 718-802.
- Damaskin, B. B., O. A. Petrii and V. V. Batrakov. 1971. "Adsorption of organic compounds on electrodes." Plenum Press, New York, p. 86-88.
- Delahay, P. 1966. "Double layer and electrode processes." Interscience, New York, p. 242-254.

- Fontana, M.G. and N.D. Greene. 1978. "Corrosion engineering." 2nd ed. McGraw-Hill, London, p. 343-345.
- Fried, I. 1973. "The chemistry of electrode processes." Academic Press, New York, p. 29-33.
- Hwang, K.S. 1981a. Reactivities of di-iso-butyl-nitrosoamine by anodic film formed on metals. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 14(2), 94-102.
- Hwang, K.S. 1981b. Characteristics of lead anodic films formed in aqueous solutions and reactivities of di-iso-butyl-nitrosoamine in sea water. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 14(2), 103-115.
- Kim, C.Y., K.S. Hwang and J.U. Hwang. 1976. Adsorption mechanism of hydrogenation reaction of cupferron(Ⅲ). *Bull. Nat. Fish. Univ. Pusan*, 16(2), 33-41.
- Peterson, W.M. and S. Howard. 1981. "Corrosion measurement." application book. E G & G PARC, Princeton, p. 1-49.
- Vålånd, T. 1980. Temperature effects on the anodic Al-dissolution in acetic acid buffers. *Electrochimica Acta*, 25(3), 287-292.
- Whitfield, M. and D. Jagner. 1981. "Marine electrochemistry." John Wiley & Sons, New York, p. 38.
- Wolf, J.F., L-S.R. Yeh and A. Damjanovic. 1981. Anodic oxide films at nikel electrodes in alkaline solutions(Ⅱ). pH dependence and rate determining step. *Electrochimica Acta*, 26(7), 811-817.
- Ygeaer, E. and A.J. Salkind. 1972. "Techniques of electrochemistry." vol. I. Wiley-Interscience, New York, p. 125-126.
- Yeager, E. and A.J. Salkind. 1978. "Techniques of electrochemistry." vol. Ⅲ. Wiley Interscience, New York, p. 1-436.