

아미드기 유기화합물을 사용한 금속의 전기화학적 특성

박근호*, 정지은
 창원대학교 화학시스템공학과
 (khopark@changwon.ac.kr*)

Electrochemistry Characterization of Metal Using Organic Compounds Containing Amide Group

Keun-Ho Park*, Ji-eun Jung
 Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University
 (khopark@changwon.ac.kr*)

1. 서론

전기화학측정법 중에서 전극표면 또는 전극표면근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법이 순환전압전류법이다. 이와 같은 순환전압전류법을 사용하여 산화·환원 쌍의 형식(forml)산화·환원전위와 농도, 전극반응에 관여하는 전자수 및 화학반응의 확산속도계수 등도 구할 수 있다[1]. 최근에는 일반적으로 환경분야나 공업적으로 많이 사용되고 있는 금속의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[2].

본 연구에서는 아미드기를 가진 유기화합물을 첨가하여 강제금속부식시 전류-전압 특성을 측정하여 이들 첨가물들의 부식에 관여하는 특성을 조사한다. 그리고 각각의 금속 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, 또한 유기부식억제제로서 사용되고 있는 유기물 중에서 메틸기가 함유되어 있는 유기화합물을 사용하였을 경우 금속에 대한 전류-전압 특성과 금속표면 부식상태를 조사하고자하였다.

2. 실험

2.1. 시편제작 및 실험방법

실험에 사용한 시편의 크기는 가로 1cm, 세로 1cm, 두께 0.2cm 시편을 제작하여 전처리를 거친 후 사용하였다[7]. 그리고 부식억제제로 사용한 유기화합물은 *N,N*-dimethylacetamide 및 *N,N*-dimethyl formamide를 선택하였다[3].

전기화학적 특성은 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B 전위차계를 사용하여 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정장치의 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 각 금속 3전극 시스템으로 측정하였다. 주사속도(scan rate)는 100~250 mV/s까지 50mV/s 간격으로 측정하였다. 또한 강제 부식시킨 금속표면 및 부식억제를 사용한 금속표면 형태를 확인하기 위해서 scanning electron microscope (SEM/EDS-jeol) : JSM- 5610을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 중에서 SUS-304, 니켈을 선정하여 전해질 NaClO₄의 농도를 0.5 M에서 2.0 M까지 0.5 M 간격으로 농도변화를 시켰다. 그리고 주사속도를 50~200 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전류전압곡선을 측정하였다[4].

Fig. 1은 SUS의 강제부식에 대하여 *N,N*-dimethylacetamide 부식억제제를 사용한 것의 current-voltage 측정결과를 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 나타난 바와 같이 산화와 환원이 비가역적임을 나타내어 주고 있다. 주사속도를 50, 100, 150, 및 200 mV/s로 증가시킴에 따라 임계 산화 전류가 각각 266.3, 301.7, 325.6, 및 337.4 μ A로 전류값이 나타나는 것을 볼 수 있다.

한편, 비가역반응에서 나타나는 봉우리전위(E_p)는 전위주사속도 v 의 함수로서 산화반응에 대해서는 v 가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

E_p 는 전극반응 속도 상수 k^0 와 이동계수 a 를 포함하는 다음 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{an_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 - \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{an_a F}{RT} v \right) \quad \text{--- (1)}$$

Fig. 2는 전해질의 농도 변화에 따르는 SUS의 강제부식에 대한 *N,N*-dimethylacetamide 부식억제제를 1.0x10⁻³M 첨가한 C-V의 측정결과를 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 전해질을 0.1 M에서 2.0 M까지 0.5M 간격으로 전해질의 농도를 일정하게 증가시켰을 경우 전형적인 산화와 환원반응이 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다.

또한, 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 전하량 Q도 증가하는 경향을 잘 나타내어 주고 있음을 알 수가 있다. 따라서 (1)식을 이용하여 an_a 나 k^0 를 구할 수 있다.

또한 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 $299 n (an_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 기울기 값으로부터 확산계수(D)를 구하였다[3]. 주사속도는 작을 때보다는 클 경우가 확산효과가 크게 나타남을 알 수 있으며, C-V곡선에서 산화반응 peak가 나타나므로 비가역 상태임을 알 수 있다.

Fig. 3은 *N,N*-dimethylformamide를 부식억제제로 1.0x10⁻³M 첨가한 C-V의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 전해질을 0.1 M에서 2.0 M까지 0.5M 간격으로 전해질의 농도를 일정하게 증가시켰을 경우 산화반응 peak가 나타나므로 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다.

한편, 확산계수의 값을 조사해 본 결과 전해질의 농도가 저농도인 경우 확산계수 값이 가장 크며, 중간 정도 농도인 1.0 M인 경우가 고농도보다 비교적 확산계수 값을 알 수 있었다. 또한, 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 전하량 Q도 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수가 있다. 따라서 아미드계 부식억제제를 사용한 경우에는 전부 산화반응 peak만이 나타나므로 비가역 상태임을 알 수 있다.

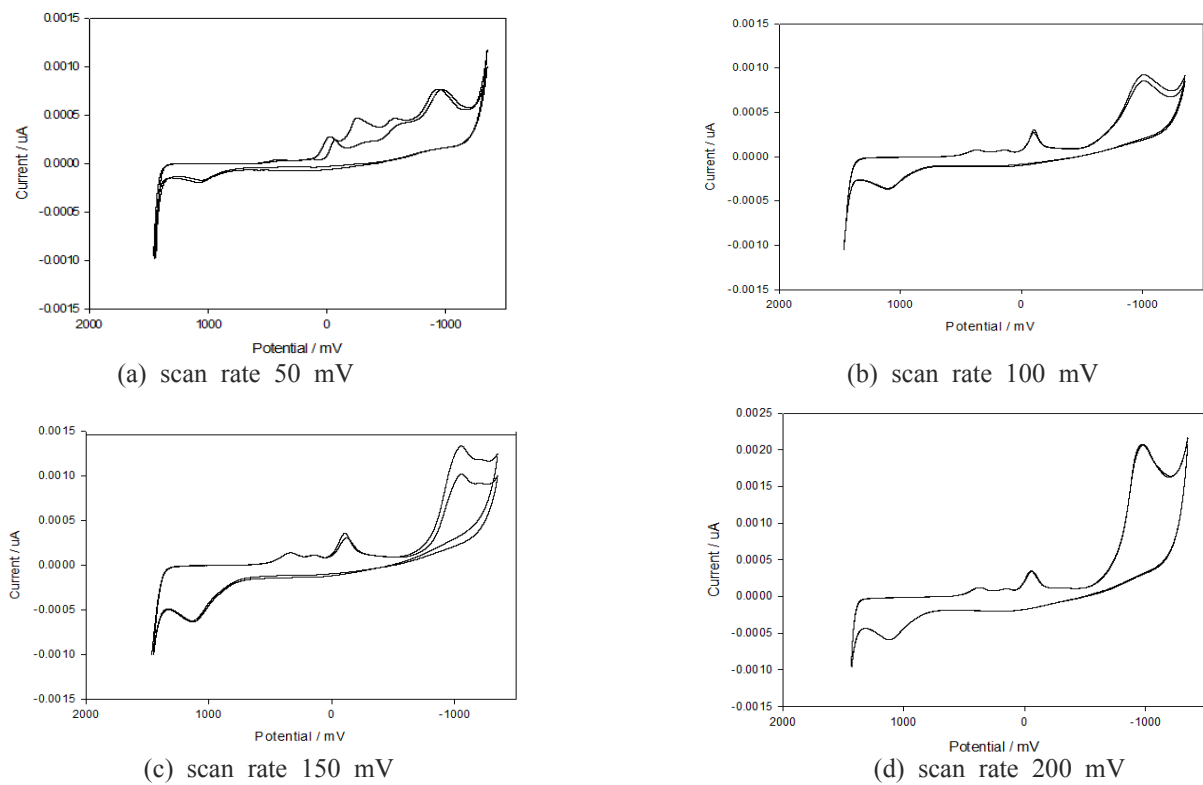


Fig. 1. C-V curves of SUS using $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ *N,N*-dimethylacetamide inhibitor in 0.5M NaClO_4 electrolyte.

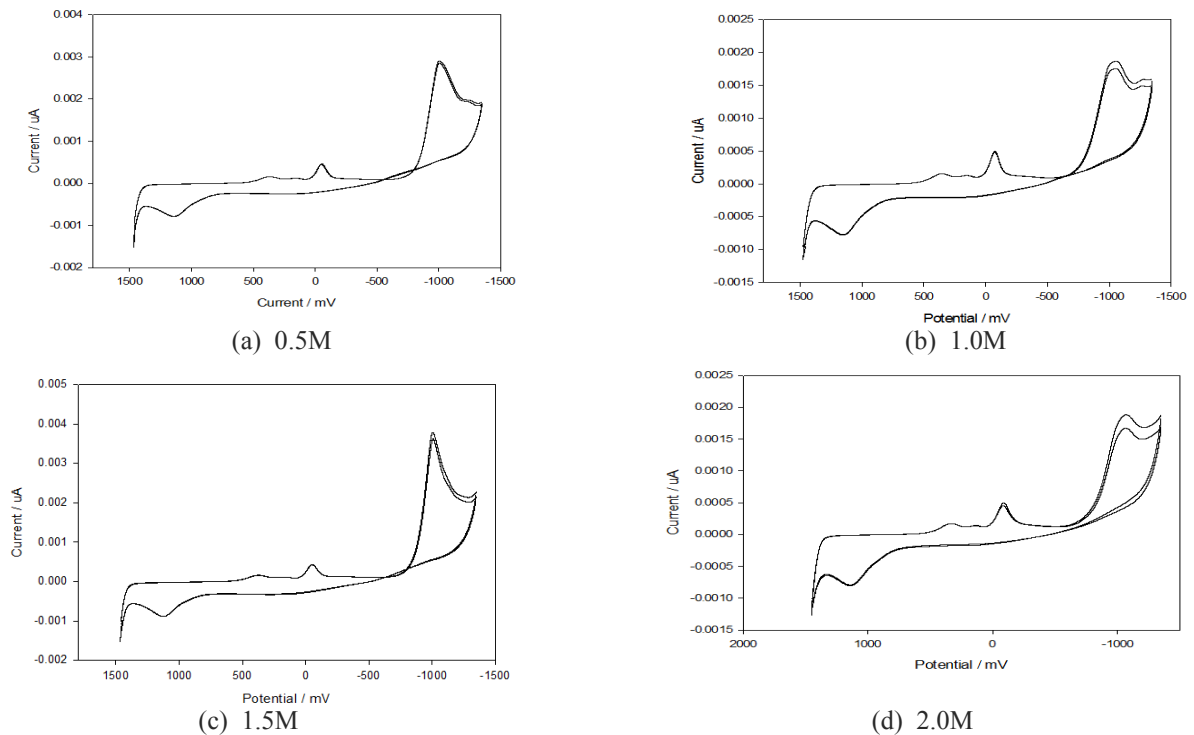


Fig. 2. C-V curves of SUS using $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ *N,N*-dimethylacetamide inhibitor at various electrolyte concentration (scan rate 250 mV).

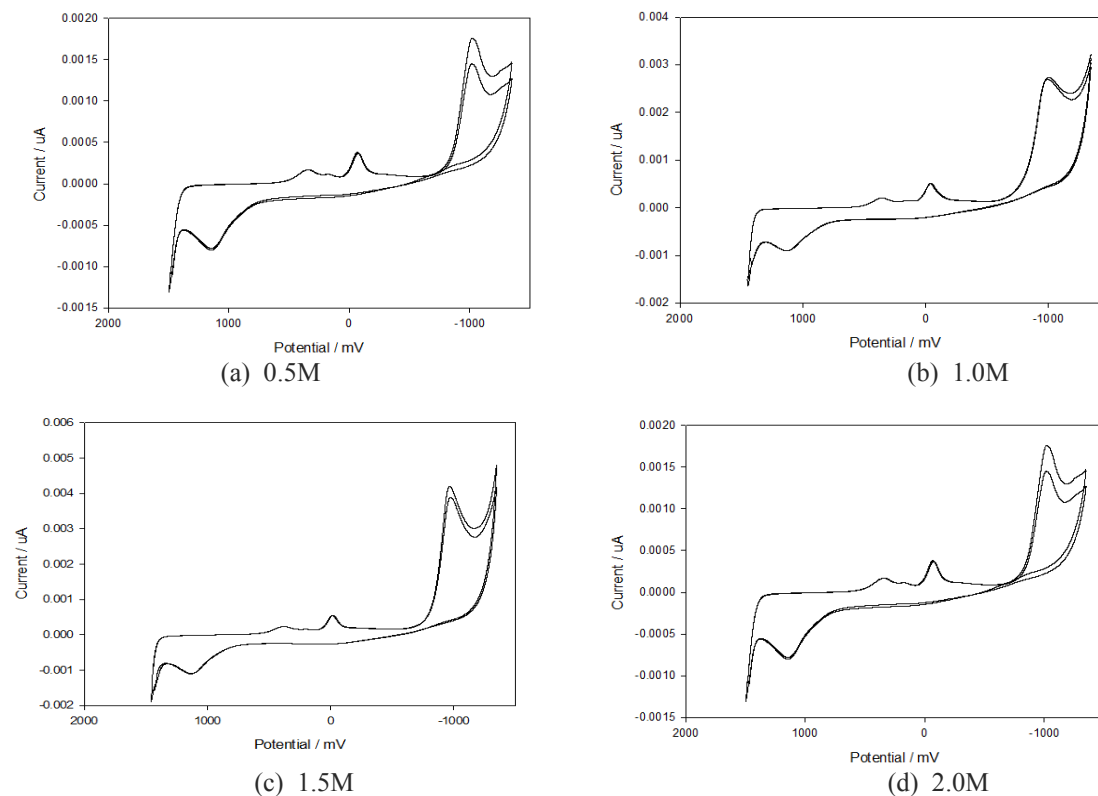


Fig. 3. C-V curves of SUS using $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ *N,N*-dimethylformamide inhibitor at various electrolyte concentration (scan rate 250 mV).

4. 결론

우리 일상에서 많이 사용되고 있는 금속을 선정하여 C-V의 전기적 특성을 조사하였다. 전해질 농도 변화에 따르는 영향을 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 아미드를 부식억제제로 사용한 경우 SUS의 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났으며, 전해질 농도변화에 따르는 확산계수를 측정된 결과 0.1 M일 경우가 확산계수가 가장 크음을 알 수 있었다.
2. 부식억제제로 *N,N*-dimethylformamide을 사용하였을 경우에는 전해질의 농도가 증가할 수록 확산계수가 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p.204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
2. A. Igual Munoz, J. García Antón, J. L. Guión, and V. Pérez Herranz, Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta*, **50**, 957 (2004).
3. K. H. Park, A Study on the Inhibition Effect of Metal Corrosion Using Organic Compound Containing an Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(3)**, 361 (2010).
4. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(4)**, 531 (2010).