

염산과 NaCl 수용액에서 알루미늄의 부식에 미치는 아미노산의 부식억제효과

윤종화 · 김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2018. 5. 15; 게재확정 2018. 7. 26)

Comparative Study of Corrosion Inhibition in Acidic and Neutral Chloride Media by Some Amino Acids

Jonghwa Yoon and Younkyoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 17035, Korea.

*E-mail: kimyk@nuhs.ac.kr

(Received May 15, 2018; Accepted July 26, 2018)

요 약. 공기가 제거된 0.5 M HCl 과 0.5 M NaCl 용액에서 일어나는 알루미늄의 부식에 대하여 알라닌(Ala), 히스티딘(His) 과 메티오닌(Met)의 부식억제 효과를 조사하였다. HCl에 용해된 Ala, His, Met의 경우 모두 환원반응 속도가 감소되어 부식이 억제 되었으며, 부식억제 효율은 Met<Ala<His의 순서로 증가하였다. 각 용액에서 일어나는 아미노산들의 흡착은 Langmuir 흡착 등온 식에 따랐다. NaCl 용액에서는 10^{-4} M 보다 묽은 용액에서 Langmuir 흡착 등온식이 적용되었으나 10^{-4} M 보다 진한 용액에서는 흡착된 분자 사이의 상호작용에 의하여 Temkin의 대수함수 등온식이 적용되었다.

주제어: 알루미늄, 부식억제, 아미노산, Langmuir, Temkin

ABSTRACT. Inhibition effects of alanine (Ala), histidine (His), methionine (Met) on the corrosion of aluminum were investigated in deaerated 0.5 M HCl and NaCl solution. In HCl solution the inhibition efficiency for the aluminum corrosion depended on the cathodic inhibition, and the inhibition efficiency was increased in the order of Met<Ala<His. Amino acid adsorption process on aluminum surface in the solution of HCl can be explained by Langmuir isotherm. In NaCl solution, when the concentration amino acids are lower than 10^{-4} M the adsorption process can be explained by Langmuir isotherm, however, in the case of higher concentration by Temkin logarithmic isotherm due to the interaction between the adsorbed molecules.

Key words: Aluminum, Corrosion inhibition, Amino acids, Langmuir, Temkin

서 론

가볍고 열과 전기 전도도가 뛰어난 알루미늄(aluminum, Al)은 대기나 용액 중에서 산화를 통해 Al 자체를 보호하는 얇은 산화피막을 형성하여 부식 억제력이 크기 때문에 자동차, 항공기, 가정용품, 전자 제품 등에 많이 사용된다.¹⁻⁶ 알루미늄 산화피막의 뛰어난 부식 억제력에도 불구하고 염화이온(Cl^-) 매질에서는 산화피막의 국부적 부식(localized corrosion)으로 부동화 막이 깨지는 공식(pitting corrosion)이 발생해, Cl^- 이 포함된 용액에서 Al의 부식 억제에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.⁶⁻¹⁰

일반적으로 O(산소), N(질소), S(황) 또는 π -전자를 포함하는 유기화합물들은 금속 표면에 흡착이 잘 되어 금속의 부식을 억제하는 효과가 높은 것으로 보고되고 있다.^{6,9,11,12} 그러나 부식억제 효과를 보이는 유기화합물의 유해성이 문

제되어 아미노산과 같은 친환경 물질을 이용하는 부식억제에 관한 연구가 근래에 진행되고 있다.¹²⁻¹⁹

본 연구에서는 저자가 보고한^{14-16,20} Cu, Al, Ni 등의 부식과 부동화 및 부식억제에 관한 연구에 이어 부식 억제제로 alanine(Ala)과 이의 유도체로써 imidazole을 포함하는 histidine(His)과 sulfide(-S-)를 포함하는 methionine(Met)을 0.5 M HCl 또는 0.5 M NaCl 수용액에 첨가하여 Al에 대한 아미노산의 흡착과정과 아미노산에 의한 Al 부식 억제 효과를 조사하였다.

실 험

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

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

작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.999%, 직경 3.0 mm인 Al-rod를 절연성 epoxy 수지로 원판 형 알루미늄(Al-DISK)전극을 만들어 사용하였다. 매 번 측정 전에 No. 2000의 SiC 연마 지(emery paper)로 Al 전극의 표면을 연마한 후 증류수로 씻어 사용하였다. 보조전극은 백금선(Pt-wire)을 기준전극은 포화 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 따라서 본 논문에서 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정을 위하여 아르곤(Ar)을 15분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 수행하였다.

부식 억제제로 사용한 아미노산(AA)은 Aldrich 사의 순도 $\geq 98\%$ 인 DL-Alanine(Ala), L-Histidine(His) 및 L-Methionine(Met)을 사용하였으며 HCl과 NaCl은 시중에서 구입한 분석급 시약을 사용하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (Pd)와 Inhibition Efficiency(IE) – 0.5 M HCl 용액

0.5 M HCl 용액과 이 용액에 Ala, His, 또는 Met가 녹아 있는 용액에서 Pd-곡선을 측정하였다. Fig. 1에 나타낸 대표적인 Pd-곡선들은 각 각의 아미노산 농도가 10^{-4} M 일 때이며, 각 Pd-곡선들로부터 구한 부식전위와 부식전류도 함께 나타내었다. Al의 산화반응에 따른 Tafel 영역(E와 $\log I$ 가 비례하는 영역)이 분명하지 않아 환원 반응의 Tafel 기울기를 이용하여 부식전위와 전류를 측정하였다.¹⁵

Fig. 1과 같은 방법으로 얻은 부식전위(E_{corr})와 부식전류

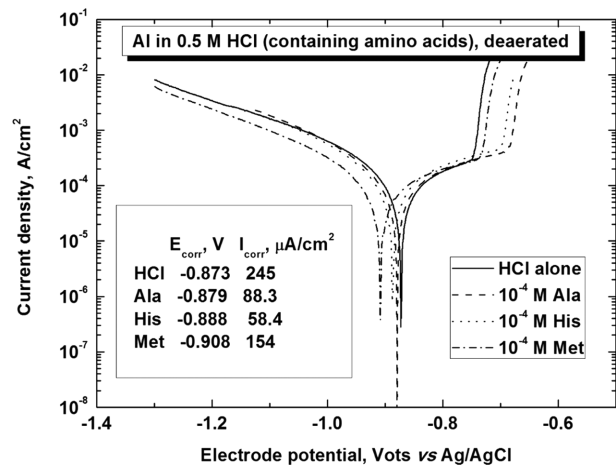


Figure 1. Potentiodynamic polarization curves of Al electrode measured in deaerated 0.5 M HCl, containing a concentration of 10^{-4} M amino acids at a scan rate of 1 mV/sec.

(I_{corr}) 그리고 아미노산 농도에 따른 부식억제 효율(Inhibition Efficiency, IE)을 산출하여 Table 1에 요약하였다. 아미노산의 농도변화에 따른 IE의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 Table 1에서 보는 바와 같이 His와 Met는 농도가 증가하면 부식전류는 감소하면서 부식전위는 음의 방향으로 이동하며 이는 이러한 아미노산들이 환원반응에 의한 부식억제(cathodic inhibition)를 일으키는 것으로 보인다. 그러나 Ala의 경우에는 10^{-4} M 보다 낮은 농도에서는 부식전위가 음의 방향으로 이동하는 경향을 보이지만, 10^{-4} M 이상이 되면 부식전위는 양의 방향으로 이동하였다. 이는 Ala의 경우에는 농도가 증가하면서 흡착구조가 cathodic inhibition에서 anodic inhibition으로 변화하기 때문인 것으로 보인다.¹⁶

Fig. 2에 아미노산의 농도 변화에 따른 IE를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 IE는 Met < Ala < His의 순서로 증가하였으며, 각 아미노산의 농도가 증가하면 IE도 증가하는

Table 1. Corrosion parameters for the different concentration of several amino acids in 0.5 M HCl. [Inh], M; I_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; E_{corr} , V; IE, %

[Inh], M	L-Alanine			L-Histidine			L-Methionine		
	$-E_{\text{corr}}, \text{V}$	$I_{\text{corr}}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	IE, %	$-E_{\text{corr}}, \text{V}$	$I_{\text{corr}}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	IE, %	$-E_{\text{corr}}, \text{V}$	$I_{\text{corr}}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	IE, %
0	0.873	245	0	0.873	245	0	0.873	245	0
10^{-6}	0.875	88.3	64.0	0.874	93	62.0	0.897	194	20.8
5×10^{-6}	0.888	82.6	66.3	0.874	81	66.9	0.895	180	26.5
10^{-5}	0.888	80.4	67.2	0.880	76	69.0	0.918	166	32.2
5×10^{-5}	0.889	79.6	67.5	0.887	59	75.9	0.905	158	35.5
10^{-4}	0.879	74.9	69.4	0.888	54	78.0	0.908	154	37.1
5×10^{-4}	0.873	72.8	70.3	0.890	42	82.9	0.928	126	48.6
10^{-3}	0.868	66.6	72.8	0.905	42	82.9	0.931	123	49.8
5×10^{-3}	0.852	65.7	73.2	0.906	44	82.0	0.954	110	55.1
0.01	0.835	62.1	74.7	0.906	44	82.0	0.954	109	55.5

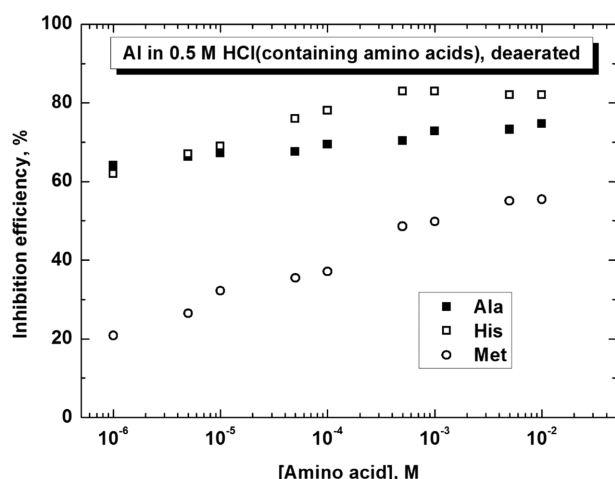


Figure 2. The variation of IE values vs the concentration of amino acids of Al electrode in 0.5 M HCl.

경향을 보이고 있으나 His의 경우 IE가 83%에 접근하는 5×10^{-4} M 이상에서는 포화된 것으로 보인다.

Potentiodynamic Polarization (Pd)와 Inhibition Efficiency (IE) – 0.5 M NaCl 용액

0.5 M NaCl 용액과 이 용액에 Ala, His, 또는 Met을 녹여 Pd-곡선을 측정하였다. Fig. 3에 각 각의 아미노산 농도가 10^{-4} M 일 때의 Pd-곡선과, 각 Pd-곡선들로부터 구한 부식 전위와 부식전류를 함께 나타내었다. Fig. 3과 같은 방법으로 얻은 부식전위와 부식전류 그리고 IE를 계산하여 Table 2에 요약하였다. 아미노산의 농도변화에 따른 IE의 변화는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 아미노산의 농도에 따른 IE의 증가율은 10^{-4} M을 변곡점으로 하여 감소 하였다. 10^{-4} M 보다 낮은 아미노산 농도에서 IE는 Met<Ala<His의 순서로 증가하였으나, 10^{-4} M 이상의 아미노산 농도에서 IE는

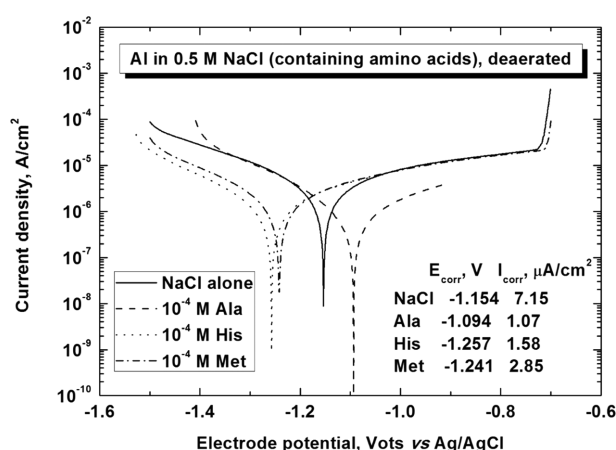


Figure 3. Potentiodynamic polarization curves of Al electrode measured in deaerated 0.5 M NaCl, containing a concentration of 10^{-4} M amino acids at a scan rate of 1 mV/sec.

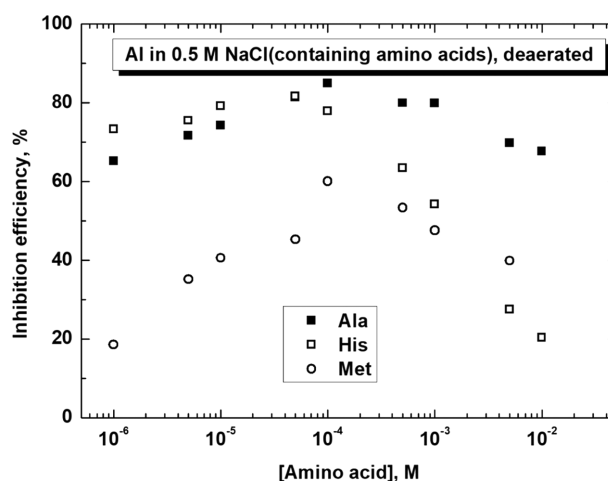


Figure 4. The variation of IE values vs the concentration of amino acids of Al electrode in 0.5 M NaCl.

Met-His<Ala의 순서로 바뀌었다. 이는 HCl 용액에서의 경우와 다르게 NaCl 용액에서는 아미노산 농도가 10^{-4} M을

Table 2. Corrosion parameters for the different concentration of several amino acids in 0.5 M NaCl. [Inh], M; I_{corr} , uA/cm²; E_{corr} , V; IE, %

[Inh], M	L-Alanine			L-Histidine			L-Methionine		
	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %	$-E_{corr}$, V	I_{corr} , uA/cm ²	IE, %
0	1.15	7.15	0	1.15	7.15	0	1.15	7.15	0
10^{-6}	1.14	2.49	65.2	1.15	1.91	73.3	1.16	5.82	18.6
5×10^{-6}	1.06	2.02	71.7	1.15	1.75	75.5	1.17	4.63	35.2
10^{-5}	1.09	1.84	74.3	1.23	1.49	79.2	1.19	4.25	40.6
5×10^{-5}	1.11	1.33	81.4	1.25	1.31	81.7	1.22	3.91	45.3
10^{-4}	1.09	1.07	85.0	1.26	1.58	77.9	1.24	2.85	60.1
5×10^{-4}	1.13	1.43	80.0	1.25	2.62	63.4	1.25	3.33	53.4
10^{-3}	1.11	1.58	79.9	1.25	3.27	54.3	1.27	3.75	47.6
5×10^{-3}	1.11	2.16	69.8	1.26	5.18	27.6	1.27	4.3	39.9
0.01	1.11	2.31	67.7	1.27	5.69	20.4			

전 후하여 Al에 흡착하는 아미노산의 흡착구조가 변화하기 때문일 것이다. Fig. 3과 Table 2에서 보는 바와 같이 His와 Met는 농도가 증가하면 부식전위는 음의 방향으로 이동하며 이는 환원반응에 의해 일어나는 부식억제의 전형적인 특징이다. 그러나 Ala의 경우에는 농도가 증가함에 따라 부식전위가 양의 방향으로 이동하며 이러한 현상은 산화반응에 의한 부식억제의 특징이므로 Ala의 흡착구조는 His, Met의 흡착구조와 확연히 다를 수 있다.

아미노산의 흡착에 의한 IE와 덮힘률(coverage, θ)은 (1)식과 (2)식으로 주어지며 여기에서 I_{corr} 은 아미노산이 없는 HCl 또는 NaCl 용액에서의 부식전류이고, $I_{corr(inh)}$ 는 아미노산이 첨가된 용액의 부식전류이다.

$$IE = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

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

The Adsorption Isotherm of Amino Acids

Ala, His, Met의 pK_{a1} 은 각각 2.35, 1.6, 2.18 이며, pK_{a2} 는 각각 9.87, 9.28, 9.08 이다.²¹ 따라서 본 연구에서 사용한 0.5 M HCl 용액은 pH가 1.0 보다 훨씬 낮은 용액 이므로 사용한 아미노산들의 구조는 $RCH(NH_3^+)(CO_2H)$ 와 같은 산성 구조이고 0.5 M NaCl 용액에서는 $RCH(NH_3^+)(CO_2^-)$ 와 같은 양성 이온(zwitterion)의 형태로 존재할 것이다.

흡착된 아미노산 분자들 사이에 상호작용이 없을 경우 Langmuir isotherm을 적용할 수 있으며 이 경우 아미노산의 농도 C 와, (2)식으로부터 구한 θ 는 (3)식과 같은 평형식이 성립하며, 흡착 평형상수 K_{ads} 와 흡착자유에너지 ΔG_{ads}^0 사이의 관계는 (4)식과 같다.²² 여기에서 C_{solv} 는 물의 경우 55.5 mol/dm³, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. Langmuir isotherm (3)식을 변형하면 (5)식이 되고, 아미노산 농도 C 의 변화에 대하여 (C/θ) 를 도시하여 기울기가 1.0에 접근할 때 절편으로부터 흡착평형상수(K_{ads})를 얻을 수 있으며 기울기가 1.0을 벗어나면 Langmuir isotherm을 수정한 (6)식을 적용하여 절편(n/K_{ads})과 기울기(n)으로부터 K_{ads} 를 얻을 수 있다.

$$K_{ads}C = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (3)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solv}} e^{\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}} \quad (4)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (5)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (6)$$

$$\theta = \frac{RT}{r} \ln(K_{ads}C) = \frac{1}{f} \ln(K_{ads}C) \quad (7)$$

반면에 흡착된 아미노산 분자들 사이에 서로 끌어 당기거나 밀어내는 힘이 작용할 경우 Temkin의 logarithmic isotherm을 적용하며 이 경우 흡착에 따른 평형 식은 (7)식이다.^{23,24} (7)식에서 $f = r/RT$ 로써 (여기서 r 은 흡착된 분자들 사이의 상호작용을 나타내며 흡착 자유에너지는 $\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads}^0 + r\theta$ 로 θ 는 덮임률을 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 작용함을 의미한다. (5)~(7)식로부터 구한 흡착 평형상수를 (4)식에 대입하여 산출한 표준 흡착 자유에너지 (ΔG_{ads}^0)가 $\Delta G_{ads}^0 > -20$ kJ/mole 일 경우 물리흡착 (physisorption)이, $\Delta G_{ads}^0 < -40$ kJ/mole 일 경우에는 화학흡착 (chemisorptions)이 일어나며 -20 kJ/mole $< \Delta G_{ads}^0 < -40$ kJ/mole 일 때는 강한 물리흡착 또는 약한 화학흡착이 일어날 수 있는 경우로 알려져 있다.²⁵⁻²⁷

HCl-Ala의 경우

Table 1에 의하면 Ala의 농도 증가에 따라 부식전류는 감소하였으나 부식전위는 10^{-4} M 이하에서 음의 방향, 10^{-4} M 이상에서 양의 방향으로 이동하였다. 그러나 측정한 전 영역에서 Fig. 5와 같이 (6)식에 의한 modified Langmuir isotherm이 적용할 수 있었다.

산성용액에서 Ala는 $(CH_3)CH(NH_3^+)(CO_2H)$ 와 같은 구조일 것이므로 Ala가 Al-전극에 흡착되는 방법은 산화와 환원 전 영역에서 Ala 구조의 carbonyl group(C=O)에 있는 O-원자의 nonbonding 전자쌍이 Al 표면에 화학 흡착될 수 있다. 반면에 환원반응이 일어나는 영역에서는 Al-전극이 음의 전하를 갖게 되므로 Ala 구조의 $\{-NH_3^+\}$ 이 물리흡

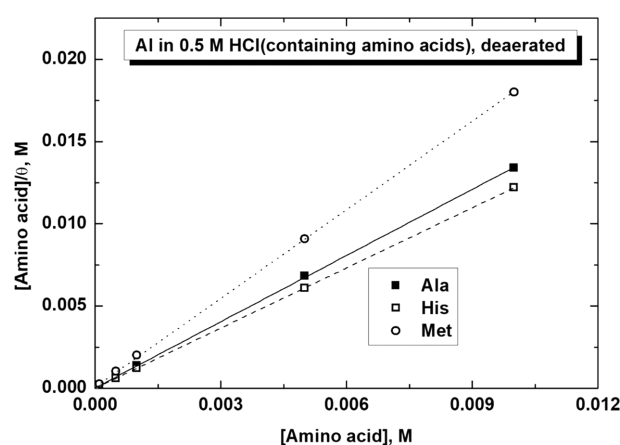


Figure 5. Curve fitting of amino acids adsorption on Al by Langmuir isotherm in deaerated 0.5 M HCl.

Table 3. Data from the Langmuir adsorption isotherm (of figures 5) for aluminum in 0.5 M HCl Containing alanine, histidine, and methionine

AA	[AA], M	slope	Interc.	R ²	K _{ads}	ΔG ⁰ _{ads} , kJ/mole
Ala	~10 ⁻²	1.35	1.96×10 ⁻⁵	0.9999	6.89×10 ⁴	-37.5
His	~10 ⁻²	1.20	3.32×10 ⁻⁶	0.9999	3.61×10 ⁵	-41.6
Met	~10 ⁻²	1.79	7.15×10 ⁻⁵	0.999	2.50×10 ⁴	-35.0

작 되거나, 산화반응이 일어나는 영역에서는 Al-전극이 양의 전하를 갖지만 Cl⁻의 선택흡착으로 생성된 전극표면의 {Al-Cl^{δ-}}와 Ala 구조의 {-NH₃⁺} 사이에 정전기적 인력이 작용하는 물리흡착이 일어나는 경우가 있을 것이다.

Fig. 5와 Fig. 5로부터 구한 자료를 정리한 Table 3에서 보는 바와 같이 modified Langmuir 등온식이 잘 적용되었으며, 흡착 자유에너지가 -37.5 kJ/mole 인 것으로 보아 강한 물리흡착 또는 약한 화학흡착이 일어나는 것으로 보인다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 Ala의 농도가 10⁻⁴ M 이하의 농도에서는 {Al^{δ+}} 표면에 Ala 구조의 {-NH₃⁺}가 물리 흡착되는 동시에 Ala의 구조로 보아 carbonyl group(C=O)이 화학 흡착되어 환원전류가 감소하고 부식전위가 음의 방향으로 이동하였으나, Ala의 농도가 10⁻⁴ M 이상으로 증가하면 화학 흡착이 일어나면서 동시에 {Al-Cl^{δ-}} 표면에 {-NH₃⁺}가 물리 흡착되어 산화전류가 감소하여 부식전위가 다시 양의 방향으로 이동하였을 것이다.

HCl-His의 경우

Fig. 2에서 보는 바와 같이 His의 농도가 증가하여 10⁻³ M 이상이 되면 부식억제 효율은 증가하여 약 83%에 도달하여 포화되는 현상을 보이고 있다. Fig. 1과 Table 1에 의하면 흡착된 His는 환원반응을 느리게 하여 부식을 억제하였으며 그 결과로 부식전위는 음의 방향으로 이동하였다. Fig. 5에서 His가 Al에 흡착되는 과정은 modified Langmuir 등온식이 잘 적용 되었으며 식 (4)를 이용하여 얻은 표준 흡착 자유에너지 변화 ΔG⁰_{ads} = -41.6 kJ/mol은 Al에 대한 His의 흡착이 화학흡착임을 보여 주고 있다.

강한 산성 용액에 녹아있는 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.²¹ 따라서 His 분자에 있는 -NH₃⁺, -NH⁺=의 양전하와 전극표면 {Al-Cl⁻}의 음전하 사이에 정전기적 인력에 의해 강한 물리흡착이 일어나는 것으로 생각할 수도 있으나, Table 1에서 보는 바와 같이 환원반응에 의한 부식억제의 경우 Al 표면에 Cl⁻의 선택흡착이 일어나기 어려운 조건이므로 His는 화학흡착 되었을 것이다. 즉 His 분자의 carbonyl group (C=O)의 O 원자의 nonbonding 전자쌍이 Al의 빈 d-orbital에 배위되는 화학흡착, 또는 His의 치환기인 imidazole (Im) 고리에 있는 π-전자와 N 원자에 있는 nonbonding 전자쌍

이 Al의 d-orbital에 배위되는 화학흡착이 가능할 것이다. 또한 Im 고리에 있는 두 개의 이중결합에 분포된 4개의 π-전자가 Al-전극 표면에 배위될 수 있으나 이 경우 오각형의 imidazole 고리의 입체적인 영향으로 최대 덮임률(θ_{max})가 0.83이 될 수 없을 것이다. 그러나 Im-고리에 있는 두 개의 N 원자 중 한 개는 amine (-NH-) 구조이므로 nonbonding 전자쌍이 배위될 수 있지만 다른 하나는 iminium ion(-NH⁺=)의 형태로 존재하여 nonbonding 전자가 없을 뿐 아니라 iminium ion이 갖는 양의 전하 때문에 배위결합에 참여할 수 없을 것이다. 따라서 amine (-NH-) 구조의 nonbonding 전자 쌍이 배위될 경우 최대 덮임률의 측정값 0.83은 가능할 것이며 이런 현상은 Ni에 대한 His의 흡착의 경우에도 유사하였다.²⁰ 또한 imidazole 고리 안에 공존하는 iminium ion(-NH⁺=)의 양전하는 음의 전하를 띠고 있는 Al-전극 표면에 imidazole 고리의 접근을 원활하게 하여 amine (-NH-)의 화학흡착이 잘 일어날 수 있을 것이다. 이는 아미노산의 치환기에 양 이온의 세기가 클수록 화학흡착이 잘 일어난다는 보고와 일치한다.²⁸ 뿐만 아니라 His 분자의 구조로 보아 carbonyl group(C=O)의 O 원자의 nonbonding 전자쌍이 Al의 빈 d-orbital에 배위되는 화학흡착도 동시에 일어날 것으로 보인다.

HCl-Met의 경우

Fig. 2와 Table 1에서 보는 바와 같이 Met의 IE 값은 Ala, 또는 His 보다 낮으며 실험에서 사용한 가장 높은 Met의 농도에서도 IE는 56%를 넘지 못했다. Met의 농도변화에 따른 Pd-곡선들은 His의 경우와 유사하게 cathodic inhibition을 보이지만 부식억제 효율은 His 보다 낮았다.

Fig. 5에서 Met가 Al에 흡착되는 과정은 modified Langmuir isotherm에 따름을 알 수 있으며, 표준 흡착 자유에너지 변화 ΔG⁰_{ads} = -35.0 kJ/mol 이었다. 앞에서 언급한 바와 같이 Met의 pK_{a1}은 2.18 이므로 0.5 M HCl 용액에서 존재하는 Met의 구조는 (CH₃SCCH₂)CH(NH₃⁺)(COOH)와 같을 것이다. 유기화합물의 S원자에 있는 nonbonding 전자쌍이 N 또는 O 원자에 있는 nonbonding 전자쌍 보다 화학흡착이 잘 되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁶ 또한 환원 영역에서 전극전위가 부식전위보다 음의 방향으로 갈수록 Al 표면의 음의 전하는 커지므로 Cl⁻의 선택흡착은 일어나지 않고, Met 구조의 (-NH₃⁺)가 Al-전극 표면에 직접 물리흡착이 일어날 수 있다.

따라서 Met의 구조로 보아 S-원자의 화학흡착과 $(-\text{NH}_3^+)$ 의 물리흡착이 동시에 일어나거나, O-원자의 화학흡착과 $(-\text{NH}_3^+)$ 의 물리흡착이 동시에 일어나거나, 이들이 경쟁적으로 일어날 것으로 보인다.

NaCl-Ala, His, Met의 경우

Fig. 3과 Table 2에 보는 바와 같이 Ala의 농도가 증가하면 부식전위가 양의 방향으로 이동하는 것으로 보아 산화전류의 감소로 인한 부식억제가 일어나는 것으로 봐서 Cl가 선택 흡착된 $\{\text{Al-Cl}\}$ 표면에 $\{-\text{NH}_3^+\}$ 가 물리흡착 되거나 carbonyl group($-\text{C}=\text{O}$)의 O 원자의 nonbonding 전자쌍이 화학 흡착될 것으로 보인다. 그러나 His와 Met는 환원전류의 감소로 인한 부식억제를 보이므로 His와 Met의 치환기에 있는 N과 S-원자의 전자쌍이 Al-전극의 표면에 화학흡착 되거나 $\{-\text{NH}_3^+\}$ 가 Al-표면에 물리흡착이 될 것이다.

그리고 Table 2와 Fig. 4의 자료에 의하면 Ala, His, Met 모두 농도가 $\sim 10^{-4}$ M 일 때 최대의 IE-값을 보이고 있으며, 10^{-4} M보다 묽은 용액에서는 Fig. 6과 같이 (6)식에 의한 modified Langmuir isotherm이 잘 적용되었고 10^{-4} M보다 진한 용액에서는 Fig. 7과 같이 (7)식에 의한 Temkin의 logarithmic

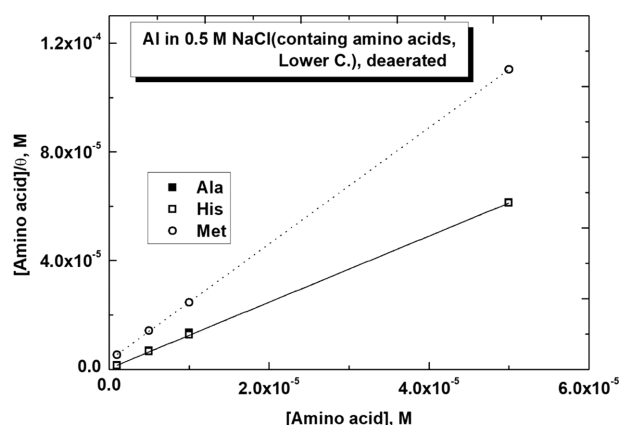


Figure 6. Curve fitting of amino acids (of lower concentration) adsorption on Al by Langmuir isotherm in deaerated 0.5 M NaCl.

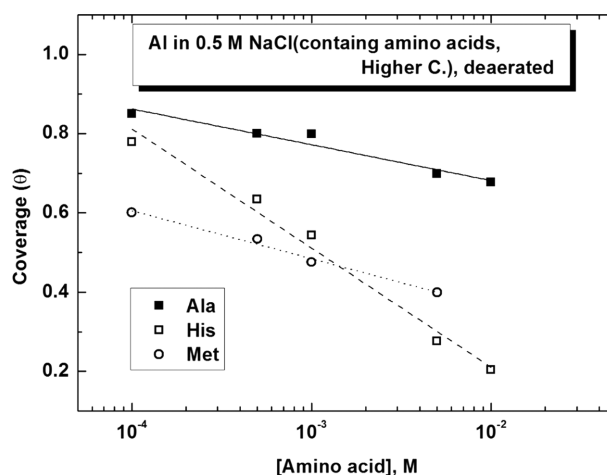


Figure 7. Curve fitting of amino acids (of higher concentration) adsorption on Al by Temkin isotherm in deaerated 0.5 M NaCl.

isotherm이 잘 적용되었다. Fig. 6(Langmuir isotherm)과 Fig. 7(Temkin isotherm) 으로부터 얻은 열역학적 값 들을 Table 4와 5에 요약하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 Ala, His, Met의 pK_{a2} 는 각각 9.87, 9.28, 9.08 이므로 0.5 M NaCl과 같은 중성용액에서는 모두 $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)(\text{COO}^-)$ 와 같은 zwitterion으로 존재할 것이다. 따라서 산화반응에 의한 부식억제를 보이는 Ala의 경우는 Cl가 선택 흡착된 $\{\text{Al-Cl}\}$ 표면에 $\{-\text{NH}_3^+\}$ 가 강한 물리흡착이 일어나고 이렇게 흡착된 Ala의 $\{-\text{COO}^-\}$ 에 있는 $\{\text{C}=\text{O}\}$ 의 n-전자쌍이 배위되는 화학흡착도 병행하여 일어날 수 있어 Table 4가 보이는 흡착 자유에너지가 -45.2 kJ/mol이었을 것이다. 이는 zwitterion 형태의 Ala가 금속 표면에 흡착할 때, $\{-\text{NH}_3^+\}$ 와 $\{-\text{COO}^-\}$ 이 다리 형(bridge-type) 결합으로 안정한 흡착을 이룬다는 보고와도 일치한다.^{29,30} Ala의 농도가 증가하여 덮임률이 약 0.85에 도달하면 인접한 $\{-\text{COO}^-\}$ 의 밀어내는 힘 때문에 Temkin isotherm이 적용되어 자유에너지가 +21.6 kJ/mol로 증가하였다(Table 4참조).

Table 4. Data from the Langmuir adsorption isotherm (of figures 6) for aluminum in 0.5 M NaCl Containing alanine, histidine, and methionine

AA	[AA], M	slope	Interc.	R^2	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 , kJ/mole
Ala	$\sim 5 \times 10^{-5}$	1.21	8.13×10^{-7}	0.999	1.49×10^6	-45.2
His	$\sim 5 \times 10^{-5}$	1.22	2.75×10^{-7}	0.9999	4.44×10^6	-47.9
Met	$\sim 5 \times 10^{-5}$	2.14	3.32×10^{-6}	1	6.45×10^5	-43.1

Table 5. Data from the Temkin adsorption isotherm (of figures 7) for aluminum in 0.5 M NaCl Containing alanine, histidine, and methionine

AA	[AA], M	Slope	Interc.	R^2	f	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 , kJ/mole
Ala	$10^{-4} \sim$	-0.0899	0.498	0.98	-25.6	2.89×10^{-6}	+21.6
His	$10^{-4} \sim$	-0.301	-0.392	0.98	-7.7	20.1	-17.4
Met	$10^{-4} \sim$	-0.122	0.119	0.98	-19	0.106	-4.39

환원반응에 의하여 부식이 억제되는 현상을 보이는 His는 치환기 imidazole 고리에 있는 iminium 이온($-NH^+=$)의 pK_a 가 5.97 이므로²¹, 0.5 M NaCl과 같은 중성 용액에서는 치환기인 imidazole 고리에 있는 iminium 이온($-NH^+=$)이 imine ($-N=$)로 바뀌어 imidazole 고리에 nonbonding 전자쌍을 갖는 N-원자가 2개 존재하므로 화학 흡착이 잘 일어날 것으로 예상된다. 따라서 His의 농도가 낮은 용액에서 흡착 자유에너지는 -47.9 kJ/mol이었고 덮임률이 약 0.82에 도달하면 Temkin isotherm이 적용되었다. 흡착자유에너지는 -17.6 kJ/mole 이었다.

0.5 M NaCl 용액에서 Met는 $(CH_3SCH_2)CH(NH_3^+)(COO^-)$ 와 같은 구조일 것이므로 환원반응이 일어나는 영역에서는 치환기에 있는 S-원자가 전극표면에 화학흡착 되어 부식을 억제하였을 것이다. Table 4에서 흡착자유에너지는 -43.1 kJ/mole 이고, Table 2에서 최대 덮임률은 0.6 이었다. 이는 S-원자에 접해 있는 $-CH_3$ 와 $-CH_2CH(NH_3^+)(COO^-)$ 의 입체적인 효과일 것이다. 이는 zwitterion 형태의 Met의 $\{-S-\}$ 와 $\{NH_3^+\}$ 가 금속 표면에 평행하게 흡착될 수 있다는 보고와도 일치한다.^{31,32}

결론

0.5 M HCl에 용해된 alanine, histidine, methionine은 Al-전극에서 일어나는 환원반응을 억제함으로써 Al의 부식을 억제하고 있으며, 부식억제 효율은 methionine < alanine < histidine의 순서로 증가하였다. HCl 용액에서 Al은 아미노산들의 $-NH_3^+$ 와의 강한 물리흡착 또는 아미노산의 O, N, 또는 S에 있는 nonbonding 전자쌍과의 약한 화학결합에 의한 화학흡착이 부식을 억제하였으며 modified Langmuir 흡착 등온식이 잘 적용되었다.

아미노산들이 zwitterion 형태로 존재하는 0.5 M NaCl 용액에서 Ala는 산화반응, His와 Met는 환원반응에 의하여 부식을 억제하였으며, 10^{-4} M 이하의 낮은 농도에서는 화학흡착이 일어나며 modified Langmuir 흡착 등온식이 적용되는 반면에 10^{-4} M 보다 진한 농도에서는 흡착된 분자들 사이에 척력이 작용하여 Temkin 등온식이 적용되었다.

Acknowledgements. 본 연구는 2018년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria (English Ed. by J.A. Franklin), National Association of Corrosion Engineers: Huston, Texas, 1994; p 168.
2. Bockris, O'M.; Khan, S. U. M. Surface Electrochemistry, A Molecular level Approach, Plenum: New York, 1993; p 771.
3. Vargel, C.; Jacques, M.; Schmidt, M. P. Corrosion of Aluminum, Science-Direct Online Edition, Elsevier: 2004; p 113.
4. El-Shfei, A. A.; Abd El-Maksoud, S. A.; Fouda, A. S. Corros. Sci. **2004**, 46, 579.
5. Barik, R. C.; Wharton, J. A.; Wood, R. J. K.; Stokes, K. R.; Jones, R. L. Surf. Coat. Tech. **2005**, 199, 158.
6. Sherif, E. M.; Park, S.-M. Electrochim. Acta **2006**, 51, 1313.
7. Lee, W.; Pyun, S. Electrochim. Acta **2000**, 45, 1901.
8. Osman, M. M. Mater. Chem. Phys. **2001**, 71, 12.
9. Zhu, D.; van Ooij, W. J. Corros. Sci. **2003**, 45, 2177.
10. Abdel-Garber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayady, A. M.; Saadawy, M. Mater. Chem. Phys. **2006**, 98, 291.
11. Rozenfeld, I. L. Corrosion Inhibitors (Translated by Ron and Hilary Hardin), McGraw-Hill: New York, 1981; p 113.
12. Bereket, G.; Yurt, A. Corros. Sci. **2001**, 43, 1179.
13. Yurt, A.; Bereket, G.; Ogretir, C. J. Mol. Struct. Theochem. **2005**, 725, 215.
14. Chon, J.-K.; Kim, Y. J. Korean Chem. Soc. **2008**, 52, 434.
15. Chon, J.-K.; Kim, Y. J. Korean Electrochem. Soc. **2009**, 12, 311.
16. Kim, Y. J. Korean Chem. Soc. **2010**, 54, 680.
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. Mater. Chem. Phys. **2010**, 120, 661.
19. Bobina, M.; Kellenberger, A.; Millet, J.-P.; Muntean, C.; Vasilcsin, N. Corr. Sci. **2013**, 69, 389.
20. Kim, Y. J. Korean Chem. Soc. **2015**, 59, 125.
21. Harris, D. C. Quantitative Chemical Analysis, 7th Edition, Freeman & Co.: New York, 2007; p 182.
22. Damaskin, B. B.; Petrii, O. A.; Batrakov, V. V. Adsorption of Organic Compounds on Electrodes (English Ed. by E. B. Uvarov), Plenum press: New York, 1971; p 86.
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 Edition; 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. Ashassi-Sorkhabi, H.; Ghasemi, Z.; Seifzadeh, D. Appl. Surf. Sci. **2005**, 249, 408.
29. Thomsen, L.; Tadich, A.; Riley, D. P.; Cowie, B. C. C.; Gladys, M. J. J. Phys. Chem. C **2012**, 116, 9472.
30. Mahapatra, M.; Burkholder, L.; Bai, Y.; Garvey, M.;

- Boscoboinik, J. A.; Hirschmugl, C.; Tysoe, W. T. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6856.
31. Humblot, V.; Tielens, F.; Luque, N. B.; Hampartsoumian, H.; Méthivier, C.; Pradier, C.-M. *Langmuir* **2014**, *30*, 203.
32. Schiffrin, A.; Riemann, A.; Auwarter, W.; Pennek, Y.; Weber-Bargioni, A.; Cvetko, D.; Cossaro, A.; Morgante, A.; Barth, J. V. *PNAS* **2007**, *104*, 5279 (The National Academy of Sciences of the USA).
-