공기가 포화된 인공해수에서 몇 가지 아미노산의 구리 부식 억제 효과

김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2010. 9. 20; 수정 2010. 10. 14; 게재확정 2010. 10. 18)

Inhibition Effect of a Few Amino Acids on the Corrosion of Copper in Aerated Artificial Sea Water

Younkyoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies,
Yongin, Kyunggi-Do, 449-791, Korea

(Received September 20, 2010; Revised October 14, 2010; Accepted October 18, 2010)

요약. 인공해수에서 일어나는 구리의 부식에 대하여 알라닌, 아스파라긴, 아스파틱산, 글루타민 그리고 메티오닌의 부식억제 효과를 조사하였다. 아미노산들의 흡착은 흡착 분자들의 상호작용 때문에 Temkin의 logarithmic isotherm이 잘 적용되었으며, 부식억제 효율은 아미노산의 농도에 의존하였다.

주제어: 해수, 구리, 부식억제, 알라닌, 아스파라긴, 아스파틱산, 글루타민, 메티오닌

ABSTRACT. Inhibition effects of alanine(Ala), asparagine(Asn), aspartic acid(Asp), glutamine(Gln) and methionine(Met) on the corrosion of copper were investigated in aerated artificial sea water. Amino acid adsorption process in copper surface can be explained by Temkin logarithmic isotherm due to the interaction between the adsorbed molecules. The inhibition efficiency for the copper corrosion depended on the concentration of amino acids.

Keywords: Sea water, Copper, Inhibition, Alanine, Asparagine, Aspartic acid, Glutamine, Methionine

서론

구리(Cu)는 열전도도와 전기전도도가 좋으면서 가공이 편리할 뿐만 아니라 부식에 대하여도 비교적 안정한 물질로써 가정용 난방 배관에서 산업용 열 교환 장치에 이르기까지 광범위하게 사용되는 금속이다.¹⁻⁶ 구리는 부식에 대하여 비교적 안정하지만, 바닷물과 같이 공기가 녹아 있는 염화이온(Cl⁻) 매질(chloride media)에서는 부식속도가 증가하는 것으로 보고 되어있다.⁴⁻¹⁰ 그럼에도 불구하고 21세기형 산업으로 주목 받는 해양산업기지 건설에 가장 많이 사용되는 재료는 구리와 구리의 합금이다.^{11,12} 따라서 Cl⁻ 매질에서 구리의 부식억제에 관한 연구가 활발하게 진행되었으며, N이나 S를 포함하는 유기화합물들이 구리의 부식을 억제하는데 효과가 높은 것으로 보고된 바 있다.^{7-10,13,14} 그러나 부식억제 효과를 보이는 유기화합물의 유해성이 문제되어,¹⁴ 최근에는 환경 친화적인 억제제로 아미노산을 이용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁵⁻²⁰ 아미노산은 중성 용액에서 zwitter ion의 형태로 존재하며, 인공해수와 같이 Cl⁻가 많은 용액에서는 흡착된 Cl⁻가 zwitter ion의 암모늄 이온을 끌어당기기 때문에 아미노산의 흡착을 증진시키는 효과(synergic effect)가 있다

는 보고도 있다.^{19,20} 그러나 인공해수와 같은 조건에서 아미노산들이 전극 표면에 흡착하는 메커니즘이 잘 규명되어 있지 않다.

본 연구에서는 이미 보고한 글리신(Glycine), 히스티딘(Histidine) 및 시스테인(Cysteine)의 구리 부식억제 효과에 이어^{4,5} alanine, asparagine, aspartic acid, glutamine, methionine과 같은 아미노산들이 인공해수(artificial sea water, ASW)에서 Cu의 부식에 미치는 영향을 비교 조사하고, 부식억제 메커니즘을 규명하였다.

실험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 EuroCell System을 기준전극 과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하여 수행하였다. 동일 회사가 제공한 DC105(Corrosion Techniques) software와 Echem Analyst software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich사의 순도 99.999%,

직경 2.0 mm Cu선을 절연성 epoxy 수지로 원판 형 구리(Cu-DISK)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 측정은 압축 공기를 10분간 purging한 후 공기 분위기에서 수행하였으며, 이 조건을 공기가 포화된 용액으로 간주하였다.

인공해수(artificial sea water, ASW)^{21,22}를 전해질로 사용하였으며 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약을 실험에 사용하였다. Cu-DISK 전극은 측정 전에 No. 1200의 emery paper에 이어서 0.1 μm alumina 곤죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 사용하였다. 측정용액에서 사전 전기분해(pre-electrolysis, -0.4 V에서 60초 동안 전기분해)를 통하여 잔류할 수 있는 산화물을 환원시킨 후 측정하였다. 부식 억제제로 사용한 아미노산은 Aldrich 사의 alanine (Ala), asparagine(Asn), aspartic acid(Asp), glutamine(Gln), methionine(Met)을 더 정제하지 않고 사용하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (PD)

Fig. 1은 Ar 및 공기 분위기의 ASW 용액에서 측정한 Cu-전극의 PD 곡선들이다. Fig. 1에 보인 PD 곡선들의 산화 Tafel 기울기는 Ar과 공기 분위기에서 모두 $\{dE/d\log I\}_a = 59 \text{ mV}$ 로 모양이 비슷한 것으로 보아 전극표면에서 일어나는 산화전극 반응은 동일할 것으로 보이며 이미 보고한 바와 같이 반응식 (1)과 (2)를 거쳐 부식이 일어날 것이다.⁴ 그러나 공기 분위기의 경우 Ar 분위기 일 때 보다 E_{corr} 은 약간 양의 방향으로 I_{corr} 은 조금 증가하는 것으로 나타난 것은 환원 반응이 Ar의 경우 반응(3)에 만 의존하지만 공기 분위기에서는 용액에 녹아 있는 산소의 영향으로 반응 (3)과 (4)가 일어나 환원 전류가 증가하기 때문에 나타나는 현상일 것이다.

산화반응

환원반응

Inhibition Efficiency

공기가 포화된 ASW와 이 용액에 아미노산을 녹인 용액에서 측정한 대표적인 PD 곡선은 Fig. 2와 같으며, 각 아미노산의 농도 변화에 따른 부식억제 효율(Inhibition Efficiency, IE)

Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of copper electrode measured in aerated (-) and deaerated (···)ASW at 1 mV/sec scan rate.

Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for Cu in aerated ASW, containing a concentration of 0.1 mM amino acids at 1 mV/sec scan rate.

은 Table 1에 요약하였다.

아미노산의 농도 증가에 따른 부식전위의 변화는 약 0.03 V/dec. 정도로 작지만 양의 방향으로 이동하는 것으로 보아 전극 표면에 흡착된 아미노산 분자가 산화반응 속도를 억제하는 anodic inhibitor의 역할을 하는 것으로 보인다.

각 아미노산에 대한 부식억제 효율(IE, %)은 (5)식을 이용하여 계산하였다. (5)식에서 I_{corr} 은 아미노산이 없는 ASW에서의 부식전류이고 $I_{\text{corr(Inh)}}$ 는 아미노산이 첨가된 ASW에서의 부식전류이다. 따라서 각 아미노산의 흡착에 의한 덮임률(coverage, θ)은 (6)식으로 주어진다.

$$\text{IE} = [(I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(Inh)}}) / I_{\text{corr}}] \times 100 \quad (5)$$

$$\theta = [I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(Inh)}}] / I_{\text{corr}} \quad (6)$$

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

[Inh]	Alanine			Asparagine			Aspartic acid			Glutamine			Methionine		
	I_{corr}	E_{corr}	IE	I_{corr}	E_{corr}	IE	I_{corr}	E_{corr}	IE	I_{corr}	E_{corr}	IE	I_{corr}	E_{corr}	IE
0	11	-0.236	0	11.7	-0.236	0	11.7	-0.236	0	11.7	-0.236	0	11	-0.236	0
1×10^{-6}													5.53	-0.224	49.7
5×10^{-6}													4.31	-0.224	60.8
1×10^{-5}	4.0	-0.214	63.6	6.72	-0.105	42.6	8.77	-0.113	25.0	5.27	-0.226	54.9	3.97	-0.223	63.9
5×10^{-5}	5.5	-0.21	50.0	4.52	-0.104	61.4	9.72	-0.11	16.9	4.58	-0.214	60.5	2.94	-0.225	73.3
1×10^{-4}	6.2	-0.20	43.6	3.44	-0.099	70.6	8.73	-0.11	25.4	4.01	-0.211	55.6	2.8	-0.224	74.5
5×10^{-4}	7.0	-0.20	36.4	4.07	-0.1	65.2	5.35	-0.116	54.3	6.34	-0.205	41.8	4.59	-0.211	58.3
1×10^{-3}	8.3	-0.205	24.5	5.97	-0.116	48.9	4.22	-0.124	63.9	9.26	-0.201	39.2	5.82	-0.213	47.1
5×10^{-3}	8.4	-0.228	23.6	11.0	-0.134	5.9	2.53	-0.148	78.3	10.2	-0.224	25.6	6.14	-0.241	44.2
1×10^{-2}	9.6	-0.237	12.7	9.23	-0.14	21.2	1.27	-0.144	77.1	9.1	-0.24	18.7	6.16	-0.252	44

The Adsorption Isotherm of Amino Acids

흡착된 아미노산 분자들 사이에 상호작용이 없을 경우 Langmuir isotherm^{23,24}에 따르면, 아미노산의 농도 C 와, (6) 식으로부터 구한 θ 는 (7)식과 같은 평형식이 성립하며, 흡착 평형상수 K_{ads} 와 흡착자유에너지 ΔG_{ads} 사이의 관계는 (8)식과 같다. 여기서 C_{solv} 는 물의 경우 $55.5 \text{ mol}/\text{dm}^3$, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. Langmuir isotherm (7)식을 변형하면 (9)식이 되고, C 의 변화에 대하여 (C/θ) 를 도시하여 기울기가 1.0에 접근할 때 절편으로부터 흡착 평형 상수를 산출할 수 있으며 기울기가 1.0을 벗어나면 Langmuir isotherm을 수정한 (10)식을 적용하여 절편(n/K_{ads})으로부터 K_{ads} 을 계산하게 된다.

$$K_{\text{ads}}C = \theta/(1-\theta) \quad (7)$$

$$K_{\text{ads}} = \{1/C_{\text{solv}}\} \exp\{-\Delta G_{\text{ads}}/RT\} \quad (8)$$

$$(C/\theta) = (1/K_{\text{ads}}) + C \quad (9)$$

$$(C/\theta) = (n/K_{\text{ads}}) + nC \quad (10)$$

$$\theta = (RT/r) \ln(K_{\text{ads}}C) = (1/f) \ln(K_{\text{ads}}C) \quad (11)$$

반면에 흡착된 아미노산 분자들 사이에 서로 끌어 당기거나 밀어내는 힘이 작용할 수 있다고 가정하여 Temkin의 logarithmic isotherm^{25,26}을 적용하면 흡착에 따른 평형 식은 (11)식이 된다. (11)식에서 $f = r/RT$ 로써 (여기서 r 은 흡착된 분자들 사이의 상호작용을 나타내며 흡착자유에너지는 $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads}}^0 + r\theta$ 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 밀어내

Fig. 3. Curve fitting of alanine adsorption on copper by Temkin isotherm in aerated ASW.

는 힘(repulsive force)이 작용함을 의미한다.

(9) ~ (11)식으로부터 구한 표준 흡착 자유에너지(ΔG_{ads}^0)가 $\Delta G_{\text{ads}}^0 > -20 \text{ kJ}/\text{mole}$ 일 경우 물리흡착(physisorption)이, $\Delta G_{\text{ads}}^0 < -40 \text{ kJ}/\text{mole}$ 일 경우에는 화학흡착(chemisorptions)이 일어나며 $-20 \text{ kJ}/\text{mole} < \Delta G_{\text{ads}}^0 < -40 \text{ kJ}/\text{mole}$ 일 때는 강한 물리흡착 또는 약한 화학흡착이 일어날 수 있는 경우로 보고된 바 있다.^{19,20,31}

Alanine(Ala)의 경우: Table 1의 흡착효율로부터 (9)식을 이용하여 Langmuir isotherm을 적용하면, 상관관계($R^2 = 0.999$)가 좋은 직선이 되지만 기울기는 2.81, 절편은 -3.4×10^{-5} 가 되어 흡착 평형상수 K 가 음의 값을 갖게 되므로 열역학적으로 (9)식 또는 (10)식을 적용할 수가 없다. Ala의 pK_a 는 2.34 (카복실 산의 H), 9.87 (암모늄 이온의 H) 이므로 pH가 7.50 인 측정용액에서 Ala는 zwitter ion으로 존재할 것이다. 따라서 앞

Fig. 4. (1) Curve fitting of asparagine adsorption on copper by Langmuir isotherm in aerated ASW. (2) Curve fitting of asparagine adsorption on copper by Temkin isotherm in aerated ASW.

서 Glycine에 대하여 제안한 바와 같이 구리 표면에 흡착된 Cl⁻에 zwitter ion의 암모늄이온이 물리 흡착(physisorption) 될 경우 인접한 카복실 이온(RCO₂⁻)들 사이에 밀어내는 힘(repulsive force)이 작용할 것이다.⁵ 따라서 Temkin의 logarithmic isotherm인 (11)식을 적용하면 Fig. 3과 같은 직선이 얻어진다.

Fig. 3에서 구한 실험식 ($\theta = -1.16 \cdot \log C - 0.18$)과 (11)식을 비교하면 흡착 평형상수는 $K_{ads} = 13$, 흡착 자유에너지는 $\Delta G_{ads} = -16$ kJ/mole, $f = -14$ 가 된다. 흡착 자유에너지가 -20 kJ/mole 보다 큰 것으로 보아 흡착과정은 물리 흡착이며, $f < 0$ 이므로 흡착된 Ala 분자는 서로 밀어내는 힘이 작용하는 약한 흡착현상일 것이다.

Asparagine(Asn)의 경우: Table 1의 흡착효율로부터 (9)식을 이용하여 Langmuir isotherm을 적용하면, Fig. 4(1)과 같이 기울기 1.53, 절편이 1.43×10^{-6} 으로 상관관계 ($R^2 = 0.999$)가 좋은 직선이 얻어지나, 기울기가 1.0에서 크게 벗어난다.

따라서 modified Langmuir isotherm (10)식을 적용할 경

우 $K_{ads} = 1.07 \times 10^6$, $\Delta G_{ads} = -44.3$ kJ/mole 이 되어, 열역학적으로 의미 있는 결과를 얻을 수 있다. 그러나 Table 1에서 Asn의 농도가 10^{-4} M 일 때 IE (%) 값이 최대이며 Langmuir isotherm이 적용되는 농도가 5×10^{-4} M 이하이다. Temkin의 logarithmic isotherm (11)식을 적용할 경우 Fig. 4(2)에서 보는 바와 같이 약 3×10^{-4} M을 전후하여 기울기가 양에서 음으로 변하는 것으로 보아 구리 표면에 대한 Asn의 흡착방법이 화학흡착에서 물리흡착으로 변화가 일어난 것으로 보인다.

Asn은 pK_a 가 2.16 (카복실 산의 H), 8.73 (암모늄 이온의 H) 이므로 pH가 7.50인 측정용액에서 주로 zwitter ion으로 존재할 것이므로 구리 표면에 흡착된 Cl⁻에 zwitter ion의 암모늄이온이 물리 흡착될 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 Asn 분자의 일부인 -CH₂(CO)NH₂에 있는 N이 구리표면과 배위 결합에 의한 화학흡착을 할 경우 물리흡착과 화학흡착이 경쟁적으로 일어날 수 있을 것이다.

Fig. 4(2)에서 3×10^{-4} M 보다 묽은 용액의 경우에 ΔG_{ads} 가 -47.3 kJ/mole 이었으며, Fig. 4(1)에서와 같이 Langmuir isotherm을 적용하여도 ΔG_{ads} 가 -44.3 kJ/mole 인 것으로 보아 -CH₂(CO)NH₂에 있는 N이 구리 표면에 화학흡착 되는 것으로 보이며 흡착된 분자의 암모늄 이온과 다른 분자의 카복실 이온 사이에 서로 당기는 정전기적 인력 때문에 f 는 8.3으로 양의 값이 나타난 것으로 보인다. 반면에 Asn의 농도가 3×10^{-4} M 보다 큰 경우는 ΔG_{ads} 가 -22.4 kJ/mole인 것으로 보아 -CH₂(CO)NH₂에 있는 N과 구리 표면에 화학흡착뿐만 아니라 구리 표면에 흡착된 Cl⁻와 Asn의 암모늄 이온 사이에 물리 흡착도 일어나는 것으로 보인다.

Cu 전극의 영 전위(potential of zero charge, E_{pzc} vs Ag/AgCl)는 3% NaCl 용액의 경우³¹ 약 -0.42 V, 5 M NaCl 용액의 경우³² 약 -0.55 V, 인 것으로 보고되어있다. 그러므로 ASW에서 Cu 전극의 영 전위 E_{pzc} 는 -0.42 V에 근접할 것이다. 산화반응이 일어나는 영역($E > E_{corr}$)은 예상되는 E_{pzc} 보다 양의 전위이므로 Cu 전극에 Cl⁻의 흡착이 잘 일어날 수 있으며, 또한 -CH₂(CO)NH₂에 있는 N이 구리 표면에 화학흡착이 될 수도 있을 것이다. Fig. 4(2)에서 Asn의 농도가 증가하여 3×10^{-4} M이 되면 θ (IE/100)가 약 0.8까지 증가하였으나, 농도가 더 증가하면 다시 감소하였다. 이는 Cl⁻와 Asn의 화학흡착이 서로 경쟁적으로 일어난다면, $\theta < 0.8$ 인 경우에 앞에서 언급한 바와 같이 흡착된 Asn 분자들 사이에 작용하는 인력이 Asn의 흡착을 상승시키는 효과(synergistic effect)가 있어 Asn의 화학흡착이 유리할 것이다. 그러나 Asn의 농도가 더 증가하면 Asn의 분자구조가 흡착을 방해하게 되고 Cl⁻의 흡착이 더 유리해 지므로 흡착된 Cl⁻의 음전하와 Asn의 암모늄이온(RNH₃⁺)이 갖는 양전하 사이의 물리흡착이 일어나 ΔG_{ads} 값이 증가하는 것으로 보인다.

Aspartic acid(Asp)의 경우: Langmuir isotherm을 적용하면, Fig. 5(1)과 같이 기울기 1.31, 절편이 1.73×10^{-4} 으로 상관관

Fig. 5. (1) Curve fitting of aspartic acid adsorption on copper by Langmuir isotherm in aerated ASW. (2) Curve fitting of aspartic acid adsorption on copper by Temkin isotherm in aerated ASW.

계 ($R^2=0.999$)가 좋은 직선이 얻어지나, 기울기가 1.0에서 크게 벗어난다. Modified Langmuir isotherm, (10)식을 적용할 경우 $K_{ads} = 7.57 \times 10^3$, $\Delta G_{ads} = -32.1$ kJ/mole 이었으며 Temkin의 logarithmic isotherm을 적용하면 Fig. 5(2)에서 보는 바와 같이 $\Delta G_{ads} = -37.1$ kJ/mole, $f = 6.2$ 를 얻을 수 있었다.

Asp는 pK_a 가 1.99 (카복실 산의 H), 3.90 (치환된 카복실 산의 H), 10.00 (암모늄 이온의 H), 이므로 pH가 7.50 인 측정용액에서 주로 존재하는 화학 종은 중성이 아니고 음이온인 화학 종으로 존재할 것이다. Fig. 5(2)에서 f 가 6.2로 양의 값인 것으로 보아 흡착된 분자들은 서로 끌어 당기는 힘이 작용하여 흡착을 돕는 효과가 있음을 보이고 있다. 표준 흡착 자유에너지가 -40 kJ/mol에 근접한 것으로 보아 Asp 분자 내에 존재하는 카복실 이온이 구리 표면에 약하게 배위되는 화학흡착을 일으키고 반대편의 암모늄 이온과 흡착된 다른 분자의 카복실 이온 사이에 서로 끌어 당기는 인력이 작용하는 것으로 보인다.

Glutamine(Gln)의 경우: Table 1의 흡착효율로부터 (9)식

Fig. 6. (1) Curve fitting of glutamine adsorption on copper by Langmuir isotherm in aerated ASW. (2) Curve fitting of glutamine adsorption on copper by Temkin isotherm in aerated ASW.

을 이용하여 Langmuir isotherm을 적용하면, Fig. 6(1)과 같이 기울기 1.48, 절편이 4.98×10^{-6} 으로 상관관계 ($R^2=0.997$)가 좋은 직선이 얻어지나, 기울기가 1.0에서 크게 벗어난다. 반면에 modified Langmuir isotherm, (10)식을 적용하여 $K_{ads} = 2.97 \times 10^5$, $\Delta G_{ads} = -41.2$ kJ/mole 이 되어, 열역학적으로 의미 있는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 Table 1에서 보는 바와 같이 Gln은 농도가 10^{-4} M 일 때 IE(%)가 최대 값을 가지며 10^{-4} M 이하의 농도에서 Langmuir isotherm이 잘 적용되었다. 따라서 Temkin의 logarithmic isotherm을 적용할 경우 Fig. 6(2)와 같이 약 5×10^{-5} M 이상에서 잘 적용되는 실험식($\theta = -0.179 \log C - 0.161$)을 얻을 수 있었다.

Gln은 pK_a 가 2.19 (카복실 산의 H), 8.00 (암모늄 이온의 H) 이므로 pH가 7.50 인 측정용액에서 주로 zwitter ion으로 존재할 것이며, Gln 분자 내에 $-CH_2CH_2(CO)NH_2$ 가 있어 Asn과 유사하다. 뿐만 아니라 흡착 현상도 Asn과 매우 유사하다. 상대적으로 묽은 Gln의 농도에서 ΔG_{ads} 가 -40.7 kJ/mole로 치환된 $-CH_2CH_2(CO)NH_2$ 에 있는 N이 구리 표면에 화학흡착을 일으키고, 상대적으로 진한 농도에서는 ΔG_{ads} 가 -15 kJ/mole

Fig. 7. (1) Curve fitting of methionine adsorption on copper by Langmuir isotherm in aerated ASW. (2) Curve fitting of methionine adsorption on copper by Temkin isotherm in aerated ASW.

로 구리 표면에 흡착된 Cl⁻에 zwitter ion의 암모늄이온이 물리흡착 되는 것으로 보인다.

Methionine(Met)의 경우: 유기분자 내에 thiol(-SH)이나 thioether(R-S-R')이 들어 있는 경우구리 표면과 화학흡착이^{5,27,28} 잘 일어나며, 이 경우 (11)식과 같은 Temkin의 logarithmic isotherm을 적용하여 설명하는 보고가²⁸⁻³⁰ 있는 반면, 중성 NaCl 용액에서 구리 표면과 유기분자의 흡착을 Langmuir isotherm으로 설명한 보고도 있다.^{19,20} 그러나 ASW에서의 구리와 유기분자의 흡착은 Cysteine의 경우에 Temkin isotherm을 적용한 보고 정도이다.⁵ Table 1의 결과를 Langmuir isotherm (9)식에 적용하면 $[Met] \leq 10^{-4}$ M 범위에서 Fig. 7(1)과 같이 C/θ 가 C 에 비례하여, 절편이 1.24×10^{-5} , 기울기가 3.08으로 1.0에서 크게 벗어난다. 위에서와 마찬가지로 modified Langmuir isotherm을 적용할 경우, K_{ads} 는 2.48×10^5 , ΔG°_{ads} 는 -40.7 kJ/mol을 얻을 수 있었다. 반면에 Temkin isotherm을 적용하면 Met의 농도가 0.1 mM 이하와 이상에서 서로 다른 실험식이 얻어졌으며 이를 Fig. 7(2)에 나타내었다. Met는 pK_a

가 2.18 (카복실 산의 H), 9.08 (암모늄 이온의 H) 이므로 pH가 7.50 인 측정용액에서 주로 zwitter ion으로 존재할 것으로 보이므로, Met 분자 내에 $-CH_2CH_2SCH_3$ 가 있어 강한 화학흡착을 할 것으로 예상된다. Asn이나 Gln에서 논의 한 바와 같이 구리 표면에 Met의 S가 화학 흡착되는 경우와 구리 표면에 흡착된 Cl⁻에 Met의 zwitter ion에 있는 암모늄(RNH_3^+) 이온의 정전기적 인력에 의한 물리흡착이 경쟁적으로 일어날 수 있을 것이다. 즉 Met 농도 0.1 mM을 전 후하여 구리 표면에 대한 Met의 흡착은 화학흡착에서 물리흡착으로 변하고 있음을 알 수 있다.

결론

본 연구에서 사용한 아미노산들은 인공해수에서 부식을 억제하는 효과를 보였으며, 구리 표면의 산화반응을 억제하는 anodic inhibitor로 작용하였다. 아미노산의 농도가 0.1 mM 일 때 부식억제 효율은 Met > Asn > Gln > Ala > Asp의 순서이나, 10 mM 일 때는 Asp > Met > Asn > Gln > Ala의 순서이다.

Ala는 구리 표면에서 physisorption이 일어나지만 다른 아미노산, $RCH(NH_2)CO_2H$ 에서 치환체 R에 S, N, O가 들어 있는 아미노산들은 주로 chemisorption이 일어났으며 Langmuir isotherm 보다 Temkin의 logarithm isotherm으로 설명할 수 있었다.

Acknowledgments. 이 연구는 2010년 한국외국어대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

- Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria* (English Ed. by Franklin, J.A.), NACE, Houston, 1974, pp 384-398.
- Bertocci, U. *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 1831.
- Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Korean Electrochem. Soc.* **2007**, 10(1), 14.
- Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Korean Chem. Soc.* **2007**, 51(4), 305.
- Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Korean Chem. Soc.* **2008**, 52(4), 434.
- Chon, J.-K.; Kim, Y. J. *Korean Electrochem. Soc.* **2008**, 11(3), 159.
- Otmacic, H.; Telegdi, J.; Papp, K.; Stupnis-Lisac, E. *J. Appl. Electrochem.* **2004**, 545.
- Sherif, E. M.; Park, S.-M. *Corr. Sci.* **2006**, 48, 4065.
- Sherif, E. M.; Erasmus, R. M.; Comins, J. D. *J. Coll. Interf. Sci.* **2007**, 309, 470.
- Sherif, E. M.; Shamy, A. M. E.; Ramla, M. M.; Nazhawy, A. O. H. E. *Mat. Chem. Phys.* **2007**, 102, 231.
- Abouswa, K.; Elshawesh, F.; Elragei, O.; Elhood, A. *Desalination* **2007**, 205, 140.
- Robert J. K. Wood, *Wear* **2006**, 261, 1021.
- Sherif, E. M.; Park, S.-M. *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 4665.
- Scendo, M. *Corr. Sci.* **2007**, 49, 373.

15. Moretti, G.; Guidi, F. *Corr. Sci.* **2002**, *44*, 1995.
 16. Liu, C.; Bi, Q.; Leyland, A.; Matthew, A. *Corr. Sci.* **2003**, *45*, 1257.
 17. 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.
 18. Zhang, D. Q.; Gao, L.; Zhou, G. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 1081.
 19. Badawy, W. A.; Ismail, K. M.; Fathi, A. M. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 4182.
 20. Ismail, K. M. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7819.
 21. Leroy, L.; Girault, P.; Grosseau-Poussard, J. L.; Dinhut, J. F. *Nucl. Instr. And Meth. B.* **2002**, *49*, 198.
 22. Vargel, C.; Jacques, M.; Schmidl, M. P. *Corrosion of Aluminum*, Elsevier, 2004, Chap. D3.
 23. Damaskin, B. B.; Petrii, O. A.; Batrakov, V. V. *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes* (English Ed. by Uvarov. E. B.), Plenum press, New York, 1971, 86.
 24. Bastidas, J. M.; Pinilla, P.; Cano, E.; Polo, J. L.; Miguel, S. *Corr. Sci.* **2003**, *45*, 427.
 25. Gileadi, E. *Electrode Kinetics for Chemists; Chemical Engineers and Material Scientists*, VCH Publisher, New York, 1993, 267.
 26. Bockris, O'M.; Khan, S. U. M. *Surface Electrochemistry; A Molecular Level Approach*, Plenum: New York, 1993; p 263.
 27. Rozenfeld, I. L. *Corrosion Inhibitors*, MacGraw-Hill: New York, 1981; pp 129-142.
 28. Oguzie, E. E.; Li, Y.; Wang, F. H. *J. Coll. & Interf. Sci.* **2007**, *310*, 90.
 29. Morad, M. S.; Kamal El-Dean, A. M. *Corr. Sci.* **2006**, *48*, 3398.
 30. Valek, L.; Martinez, S. *Material Lett.* **2007**, *61*, 148.
 31. Atkins, P. W. *Physical chemistry 4th Ed.* Oxford University Press: Oxford, 1993; p 885.
 32. Hazzazi, O. A. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 933.
-