J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 27, No. 4. December, 2010. 531~538

에탄올아민화합물 첨가에 대한 니켈의 전기화학적 특성

박근호†

†창원대학교 화공시스템공학과
(2010년 10월 20일 접수 ; 2010년 12월 6일 채택)

Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives

†Keun-Ho Park

†*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Gyeongnam, Changwon, 641-773, Korea*
(Received October 20, 2010 ; Accepted December 6, 2010)

Abstract : The electrochemistry characterization of metal is important in many industrial applications. In this study, we investigated the C-V diagrams related to the electrochemistry characterization of nickel. We determined electrochemical measurement by using cyclic voltammetry with a three electrode system. A measuring range was reduced from initial potential to -1350mV, continuously oxidized to 1650mV and measured to the initial point. The scan rate were 100, 150, 200 and 200mV/s. As a result, the C-V characterization of nickel using ethanolamine and ethylethanolamine inhibitor appeared irreversible process caused by the oxidation current from the cyclic voltammogram.

After adding ethanolamine compound additive, adsorption film constituted, and the passive phenomena happened. According to the results by cyclic voltammetry method, it was revealed that the effect of the electrochemistry characterization of nickel depends on ethanolamine structure interaction to adsorption complex.

Keywords : *ethanolamine compound additive, C-V characterization, potentiostat. nickel, oxidation current*

1. 서 론

금속과 물 사이에 물리적으로나 화학적인 작용은 부식을 일으킨다. 화학작용을 살펴보면 금속장치나 관 등이 산화되어 부식이 발생하는 경우가 있다. 혼합계에서 미생물의 성장은 물리·화학적 작용이 일어날 수 있는 적절한 환경을 제공해줌으로서 부식이 일어난다[1].

순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 많은 전기화학측정법 중에서 전극표면 또는 전극표면근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법 중의 하나이다. 순환전압전류법은 산화·환원 쌍의 형식(forml)산화·환원전위, 평형상수, 농도,

†주저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

전극반응에 관여하는 전자수, 화학반응의 속도상수, 흡착현상, 전자이동반응의 속도론적 파라미터 등도 구할 수 있다[2].

최근에는 일반적으로 환경분야나 공업적으로 많이 사용되고 있는 니켈의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[3-7]. 본 연구에서는 전보[8]에 이어 니켈부식시 전류-전압 특성을 조사하여 각각의 금속 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, 또한 유기부식억제제로서 많이 사용되고 있는 에탄올아민류를 사용하였을 경우 니켈에 대한 전류-전압 특성과 니켈의 표면 부식상태를 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시편제작 및 실험방법

실험에 사용한 시편의 크기는 가로 1cm, 세로 1cm, 두께 0.2cm 시편을 제작하여 전처리를 거친 후 사용하였다[8]. 그리고 부식억제제는 에탄올아민 화합물을 선택하였다[9].

한편, 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[10, 11]. 주사속도(scan rate)는 100~250 mV/s까지 50mV/s 간격으로 측정하였다.

또한 강제 부식시킨 니켈 금속표면 및 부식억제를 사용한 니켈표면 형태을 확인하기 위해서 scanning electron microscope (SEM/EDS-jeol) : JSM- 5610을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 니켈의 전기화학적 특성

금속 중에서 니켈을 선정하여 전해질 $NaClO_4$의 농도를 0.5 M에서 2.0 M까지 0.5 M 간격으로 농도변화를 시켰다. 그리고 주사속도를 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전류전압 곡선을 측정하였다[12, 13].

Fig. 1은 니켈의 강제부식에 대하여 에틸에탄올아민 억제제를 사용한 것의 current- voltage 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 산화와 환원이 비가역적임을 나타내어 주고 있다. 주사속도를 100, 150, 200 및 200 mV/s로 증가시킴에 따라 임계 산화 전류가 각각 240.5 μA, 414.6 μA, 462.0 μA 및 367.2 μA로 전류값이 나타나는 것을 볼 수 있다.

한편, 비가역반응에서 나타나는 전류 i는 식(1)과 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 X_{irrev}=0.4958이라고 가정하면 피크전류는

$$i_p^{irrev} = 299\, n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad \text{---------- (1)}$$

여기서 αn_a는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[14, 15].

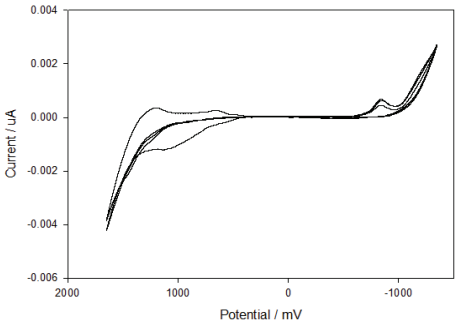
$$|E_p - E_{p/2}| = (1.857\, RT/\alpha n_a F) = (47.7/\alpha n_a)\,[mV] \quad \text{---(2)}$$

그리고, i_p^{irrev} 은 C_o^*나 $v^{1/2}$에 비례하지만, 봉우리전위(E_p)는 전위주사속도 v 의 함수로서 산화반응에 대해서는 v가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

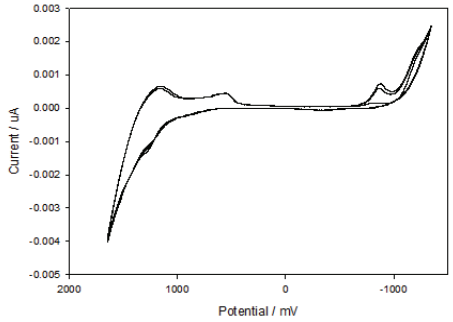
E_p는 전극반응 속도 상수 k^0와 이동계수 a 를 포함하는 다음 (3)식으로 나타낼 수 있다[8].

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F}\,0.780 + \frac{1}{2}\ln D_0 - \ln k^0 + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v\right) \quad \text{---(3)}$$

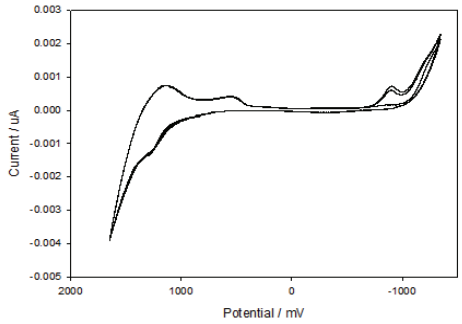
Fig. 2는 전해질의 농도 변화에 따르는 니켈의 강제부식에 대한 에틸에탄올아민 억제제를 1.0×10^{-3}M 첨가한 C-V의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전형적인 산화와 환원반응이 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다. 또한, 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 전하량 Q도 증가하는 경향을 잘 나타내어 주고 있음을 알 수가 있다. 그러므로, (3)식을 이용하여 an_a나 k^0를 구할 수 있다.



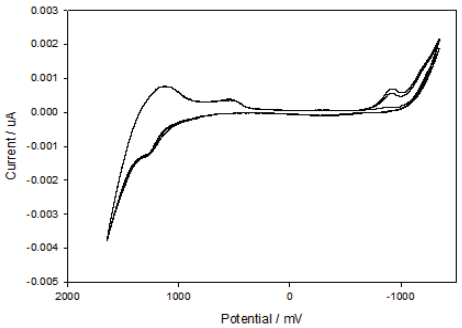
(a) scan rate 100 mV



(b) scan rate 150 mV

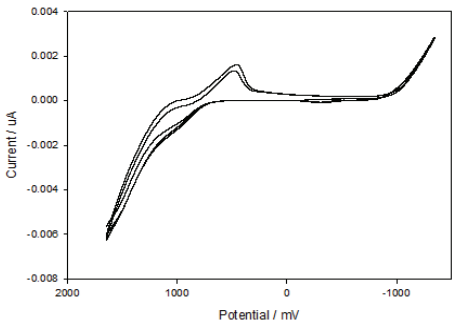


(c) scan rate 200 mV

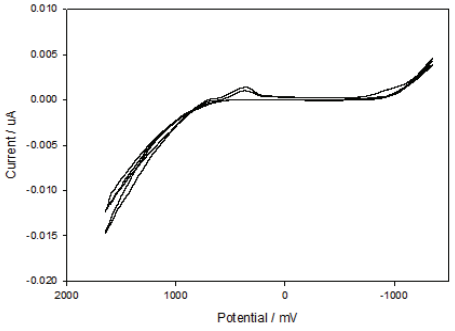


(d) scan rate 250 mV

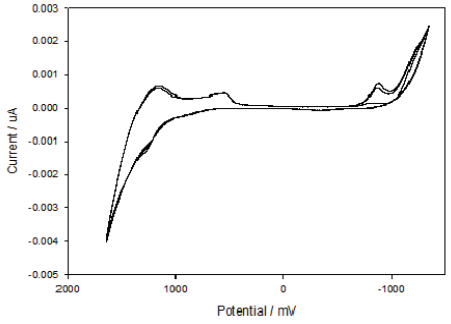
Fig. 1. C-V curves of nickel using $1.0x10^{-3}$M ethylethanolamine inhibitor in 1.5M $NaClO_4$ electrolyte.



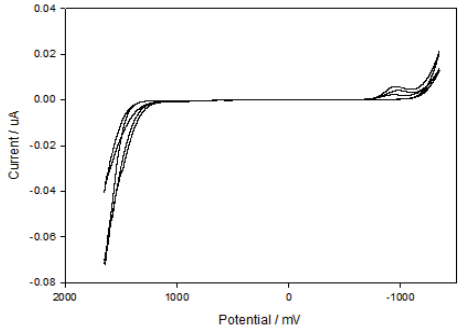
(a) 0.5M



(b) 1.0M

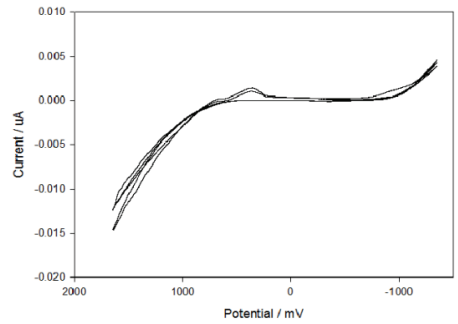


(c) 1.5M

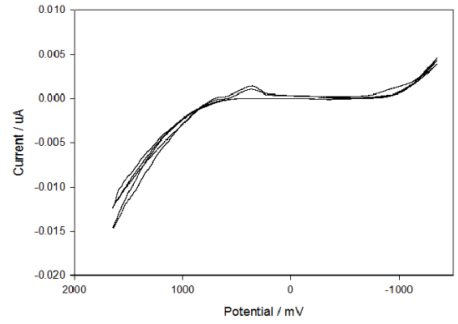


(d) 2.0M

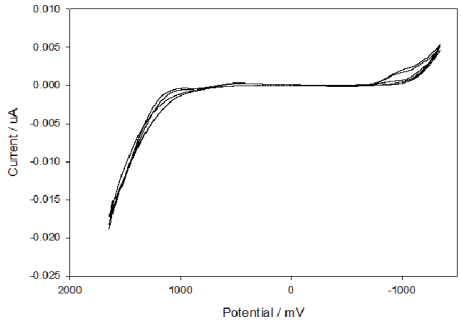
Fig. 2. C-V curves of nickel using $1.0x10^{-3}$M ethylethanolamine inhibitor at various electrolyte concentration(scan rate 200 mV).



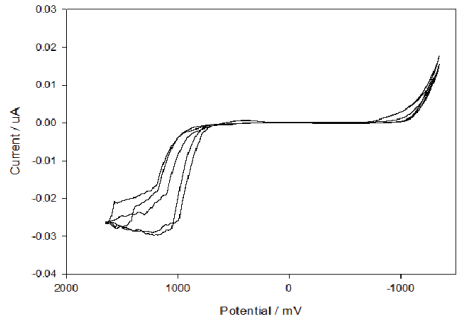
(a) ethanolamine



(b) ethylethanolamine

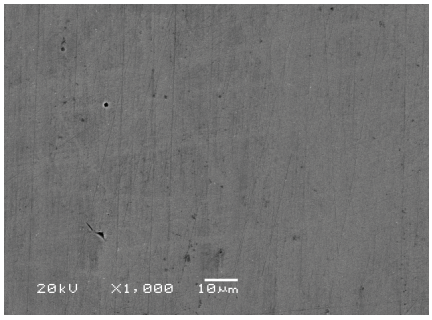


(c) methylethanolamine

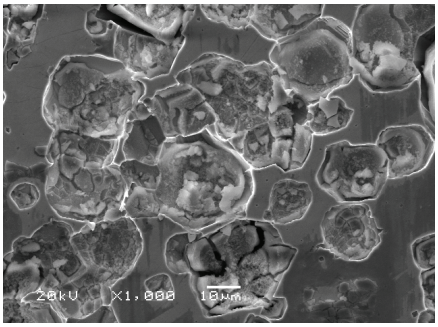


(d) dimethylethanolamine

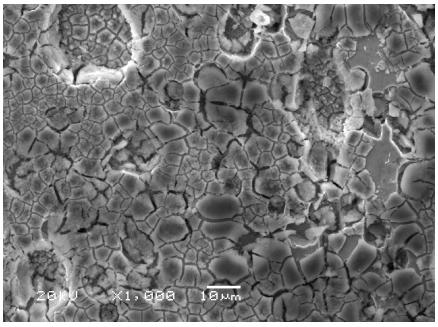
Fig. 3. C-V curves of nickel using at various inhibitors in 0.5M $NaClO_4$ electrolyte (scan rate 150 mV).



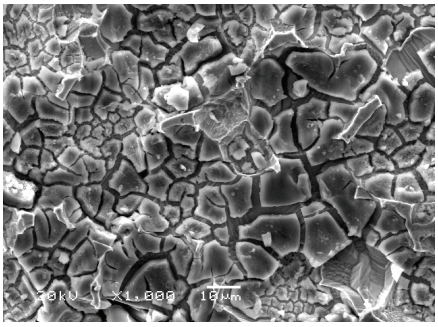
(1) normal



(2) 0.1M

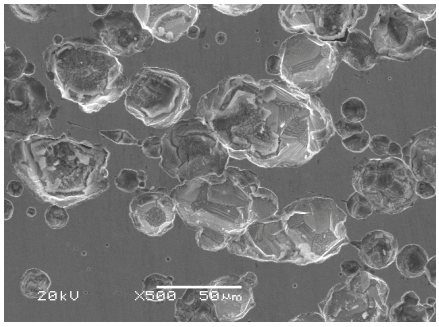


(3) 1.0M

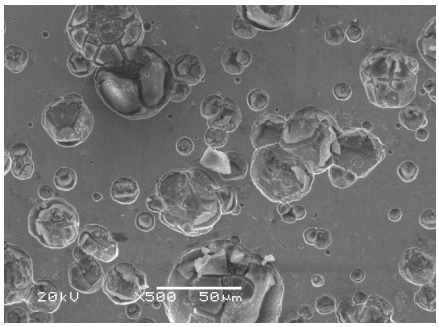


(4) 2.0M

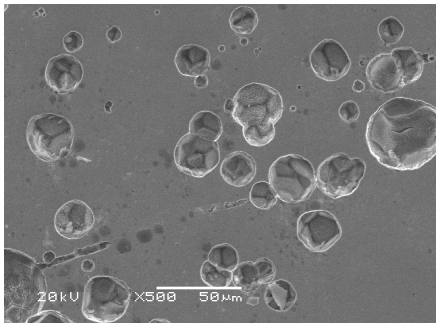
Fig. 4. SEM micrographs of normal and corrosion of nickel surface at various electrolyte concentration($NaClO_4$).



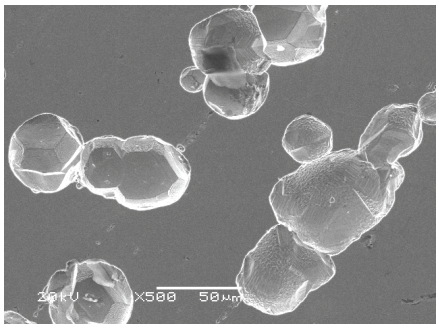
(a) 0.1 M



(b) 0.5 M

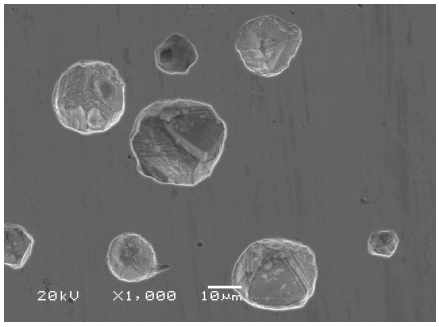


(c) 1.5 M

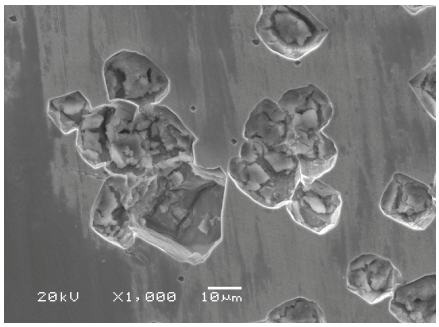


(d) 2.0M

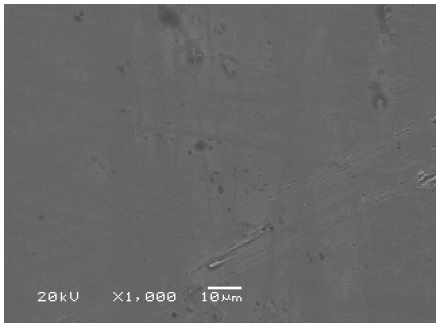
Fig. 5. SEM micrographs of nickel using ethanolamine $1.0x10^{-3}$M at various electrolyte concentration($NaClO_4$).



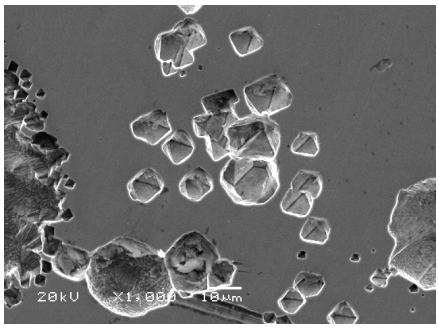
(a) 0.1 M



(b) 0.5 M



(c) 1.5M



(d) 2.0M

Fig. 6. SEM micrographs of nickel using *N,N*-dimethylanolamine $1.0x10^{-3}$M at various electrolyte concentration($NaClO_4$).

Table 1. Diffusivity(D) according to Electrolyte Concentration($NaClO_4$) of Nickel

Electrolyte concentration ($NaClO_4$)	Average αn_a ($\times 10^{-5}$)	$299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0^*$ ($\times 10^5$)	$D^{1/2}$ ($\times 10^6$)	D [$cm^2 s^{-1} \times 10^{10}$]
0.5M	3.223823	1.460	1.930	3.72
1.0M	0.530745	6.262	10.100	101.00
1.5M	0.410647	14.657	15.200	231.00
2.0M	0.469369	2.650	1.600	2.57

또한 i_p를 주사속도 $\upsilon^{1/2}$에 대해 도시하여 $299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$을 이용하여 그 기울기 값으로부터 확산계수(D)를 구하였다[16]. 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전자 1개가 금속표면에 분자 하나에 전달하여 n=1이라고 가정하여 산출하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 전해질의 농도가 중간 정도 농도인 1.0 - 1.5 M인 경우 확산계수가 가장 큼을 알 수 있으며, 오히려 고농도일 경우에는 확산계수가 적음을 알 수 있다. 주사속도는 작을 때보다 클 경우가 확산효과가 크게 나타남을 알 수 있으며, C-V곡선에서 산화반응 peak가 나타나므로 비가역 상태임을 알 수 있다.

Fig. 3은 여러 가지 에탄올 아민류를 부식억제제로 사용한 것의 CV특성을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 메틸에탄올아민과 디메틸에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에는 산화와 환원 반응이 가역 상태임을 알 수가 있지만, 에탄올아민과 에틸에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에는 산화반응 peak가 나타나므로 비가역 상태임을 알 수 있다.

3.2. 니켈의 부식억제제 영향

Fig. 4는 니켈의 SEM micrographs를 나타낸 것으로 정상상태의 니켈표면은 부식이 발생되지 않았으나 강제부식을 시킨 경우에는 전해질의 농도변화에 따라 전해질의 농도가 증가하기 때문에 니켈표면의 부식범위가 확대되고, 부식상태가 아주 심하며, 깊게 발생된 것을 볼 수가 있다.

또한 Fig. 5는 에탄올아민을 $1.0x10^{-3}$M 농도로 일정하게 한 후 전해질 농도를 변화시킨 것의 SEM 이미지를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전해질 농도의 증가와 무관하게 니켈표면의 부식이 다양한 형태로 확산되어 부식방지 효과가 거의 없음을 볼 수 있는데 이것은 비가역과정임과 일치하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 디메틸에탄올아민을 $1.0x10^{-3}$M의 농도로 일정하게 부식억제제로 사용하였으며, 또한 전해질의 농도를 0.1M부터 2.0M까지 다양하게 변화시켜 가면서 니켈표면 상태를 측정한 것을 SEM 이미지로 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보면 전해질 농도의 증가와 거의 무관하게 니켈표면 부식이 많 억제되고 있음을 볼 수 있으며, 특히 1.5M의 경우에는 부식방지 효과가 상당함을 볼 수 있다.

4. 결 론

우리 일상에서 많이 사용되고 있는 니켈을 선정하여 C-V의 전기적 특성을 조사하였다. C-V 전기적 특성과 부식억제제의 효과적인 관계를 조사하여 전해질의 농도와 강제부식 전류의 강도와 관계를 규명하고자 하였다. 그 결과 ethylethanolamine을 부식억제제로 사용한 경우 비교적 부식억제효과가 좋지 않음을 알 수 있었지만, 전해질의 농도가 클 경우에는 부식억제

효과가 나타났다. 전해질의 농도는 0.1M에서 2.0M까지 0.5M 단위로 증가시켜서 측정하였다. 유기부식억제제를 $1.0x10^{-3}$M로 일정하게 하였을 경우, 전해질농도 변화에 따르는 영향을 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 에탄올아민과 에틸에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우 니켈의 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났으며, 전해질 농도변화에 따르는 확산계수를 측정한 결과 1.0-1.5 M일 경우가 확산계수가 큼을 알 수 있었다.
2. 부식억제제로 디메틸에탄올아민과 메틸에탄올아민을 사용하였을 때 부식억제제의 효과가 좋음을 알 수 있었다.
3. 니켈의 SEM 이미지를 조사한 결과, 전해질 농도를 증가시키면 표면부식은 증가하였고, *N,N*-dimethylanolamine $1.0x10^{-3}$M 을 부식억제제로 첨가한 전해질 농도 1.5 M의 경우에는 부식이 전혀 발생되지 않음을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 제원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도사업 인재양성사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Singley and D. W. Deberry, Corrosion Prevention and Control in Water Treatment and Supply Systems, *Pollution Technology Review,* **122**, 8, (1985).
2. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p.204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
3. A. Igual Munoz, J. Garc´ıa Ant´on, J. L. Gui´on, and V. P´erez Herranz, Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta,* **50,** 957 (2004).
4. G. Gece and S. Bilgic, A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel, *Corrosion Sci.*, **52**, 3435 (2010).
5. R. S. Goncalves, D. S. Azambuja, and A. M. S. Lucho, Electrochemical studies of propargyl alcohol as corrosion inhibitor for nickel, copper, and copper/nickel(55/45) allopy, *Corrosion Sci.*, **44,** 467 (2002).
6. Z. Hu, K. Chandran, D. Grasso, and B. F. Smets, Effect of Nickel and Cadmium Speciation on Nitrification Inhibition, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3074 (2002).
7. P. G. Cao, J. L. Yao, J. W. Zheng, R. A. Gu, and Z. Q. Tian, Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface- Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir*, **18**, 100 (2002).
8. K. H. Park, A Study on the Inhibition Effect of Metal Corrosion Using Organic Copmpound Containing an Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.,* **27(3),** 361 (2010).
9. K. H. Park and B. C. Min, A Study on the behaviors of electrochemical polarization according to the organic inhibitor involved amine groups for carbon steel, The Research Bulletin of Changwon National University, **14**, 379, (1992).
10. E. E. Stansbury and R. A. Buchman, "Fundamentals of electrochemical corrosion", P.63, ASM International, Ohio, U.S.A.(2004).
11. S. H. Choi and T. C. Son, J. Y. Song, K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.,* **23(2),** 137 (2006).
12. T. C. Son, C. H. Mim, and K. H. Park,

Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Films of Alkyl Bromides, *J. Kor. Oil Chem. Soc.,* **26(4),** 451 (2009).
13. C. H. Mim, T. C. Son, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Ultrathin Film Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method, *J. Kor. Oil Chem. Soc.,* **26(4),** 400 (2009).
14. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14,** 356 (2003).
15. T. C. Son, D. S. Kim, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett (LB) Monolayer Films of Alkyl Bromides Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.,* **27(2),** 202 (2010).
16. H. S. Kim Y. I. Yun, E. J. Cho, Y. H. Choi, and M. Y. Oh, Analysis of Electrocoagulation Process using Faraday's Law, *J. Ind.. Tec.*, **21,** 351 (2001).