

아르곤 분위기의 NaCl 수용액에서 구리의 산화 용해반응에 미치는 염화이온의 영향

천정균 · 김연규*

한국의국어대학교 자연과학대학 화학과

(2008년 7월 10일 접수 : 2008년 8월 5일 채택)

Chloride Ion Effects on Anodic Dissolution of Copper in Aqueous NaCl Solutions under Argon Atmosphere

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim*

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

(Received July 10, 2008 : Accepted August 5, 2008)

초 록

변전위법, 순환전압전류법, 대시간전류법 및 대시간전기량법을 이용하여 구리의 산화 용해반응에 미치는 Cl^- 의 영향을 조사하였다. 아르곤 분위기의 NaCl 수용액에서 Cu의 산화 용해반응은 전반 응식 $\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$ 에 따라 일어나며, Cu 표면에 Cl^- 가 흡착하는 과정에 잘 맞는 등온식은 Temkin 흡착등온식임을 알 수 있었다.

Abstract : We investigated chloride ion effects on anodic dissolution of copper using potentiodynamic method, cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronocoulometry. The anodic dissolution reaction of copper in NaCl solution under argon atmosphere is $\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$ and chloride ion adsorption process in copper surface can be explained by Temkin isotherm.

Keywords : Copper, Anodic dissolution, Chloride ion.

1. 서 론

구리(Cu)는 열전도도와 전기전도도가 좋을 뿐만 아니라 가공이 편리하여 전력, 통신, 전자, 해양 등의 산업 현장에서 많이 사용되는 금속 재료이다. 구리는 Cu/Cu(I)의 표준전위($E^0 = 0.520 \text{ V}$)가 수소발생의 표준전위($E^0 = 0.000 \text{ V}$)보다 높아 Pourbaix 도표의 부식면역 영역(immunity region)에 있으며 중성용액에서 부착력(adhesive force)이 좋은 산화피막이 생성되기 때문에 다른 금속보다 부식이 느린 것으로 알려져 왔으며¹⁻³⁾ 바닷물과 같이 산소가 용해되어 있는 염화 이온(Cl^-)

매질(chloride media)에서는 구리의 부식속도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다.⁴⁻⁷⁾ Cl^- 매질에서 구리 표면에는 일차적으로 CuCl 피막이 생성된다. 그러나 CuCl 피막은 구리 표면의 부식을 충분히 막아주지 못하며 Cl^- 의 농도에 따라 CuCl_2 , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} 등의 착이온으로 구리가 녹아 나오는 것으로 알려져 있다.⁴⁻¹³⁾

본 연구에서는 아르곤 분위기의 0.1 M~0.5 M 중성 NaCl 수용액에서 일어나는 구리의 부식속도를 변전위법(potentiodynamic method, PD)으로 측정하여 비교하였으며, 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 대시간전류법(chronoamperometry, CA) 및 대시간전기량법(chronocoulometry, CC)을 이용하여 구리 부식의 반응 메커니즘에 미치는 Cl^- 의 영향을 조사하였다.

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

2. 실험

모든 전기화학 실험은 개인용 컴퓨터로 조정하는 EG&G PAR model 273 Potentiostat/Galvanostat와 PAR model 377A Coulometry Cell System을 이용하여 수행하였으며 동일 회사의 M352 Corrosion 소프트웨어와 M270 Electrochemistry 소프트웨어를 사용하였다. 전극은 모두 BAS(bioanalytical system)사 제품으로 작업전극(WE)은 직경이 3.0 mm인 원판형 구리(Cu-DISK), 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 백금선으로 구성되어있다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정은 10분 동안 아르곤을 흘려준 후 아르곤 분위기에서 수행하였으며 산소가 포화된 용액은 산소를 10분간 흘려준 후 산소 분위기에서 수행하였다. 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약을 실험에 사용하였으며 원판형 구리 전극은 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)에 이어서 0.1 μm 알루미늄 곤죽으로 덮인 연마지포(emery cloth)로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 -0.6 V 에서 60초 동안 사전환원(prereduction)시키고 10초 동안 평형시간을 유지한 후 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Potentiodynamic Polarization (PD) Measurements

Fig. 1은 아르곤, 공기, 산소 분위기의 0.5 M NaCl 수용액에서 측정한 구리 전극의 PD 곡선들이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 산소의 농도가 증가할수록 부식전위(E_{corr})

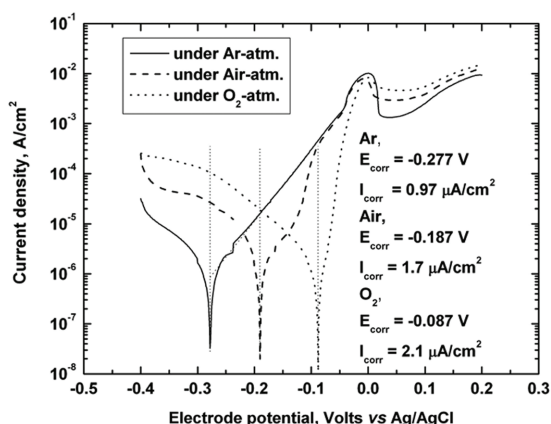
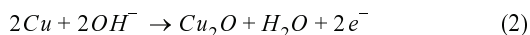


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of copper electrode measured in 0.5 M NaCl solution under argon, air and oxygen atmosphere.

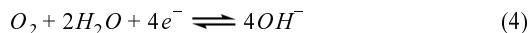
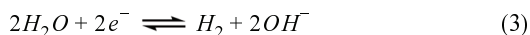
는 $-0.277\text{ V} \rightarrow -0.187\text{ V} \rightarrow -0.087\text{ V}$ 로 positive shift를 보이고 있으며, 부식전류(I_{corr}) 역시 $0.97\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2 \rightarrow 1.7\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2 \rightarrow 2.1\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 증가하는 경향을 보인다. 이는 NaCl 수용액에 용해되어 있는 산소의 농도가 구리의 부식에 직접적인 역할을 하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 아르곤 분위기의 서로 다른 농도의 NaCl 수용액에서 측정한 구리 전극의 PD 곡선들이다. Fig. 2에서 얻은 Tafel 기울기 $\{dE/d\log I\}_a$ 는 56~70 mV로 60 mV에서 크게 벗어나지 않지만 0.1 M NaCl 용액에서는 40 mV로 상당히 많이 벗어나 있다. 이는 0.1 M NaCl의 경우 Cl^- 보다 OH^- 의 영향이 더 커서 반응식(2)와 같은 반응이 일어나기 때문일 것이다. 따라서 인공해수와 마찬가지로 NaCl 수용액에서 일어나는 산화환원 반응은 이미 보고된 바와 같이 다음과 같은 반응일 것이다.³⁻¹²⁾

산화반응



환원반응



반응식(1)과 (2)에 대한 메커니즘은 transient 및 steady-state Tafel 기울기와 EIS 자료로부터 각각 식(5)와 (6), (7)과 (8)처럼 제안된 바 있다.¹²⁾

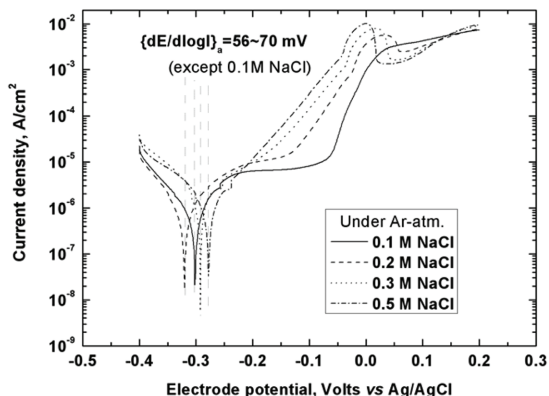
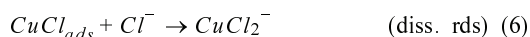
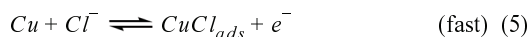


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of copper electrode measured in the different concentration of NaCl solution under argon atmosphere. ($dE/dt = 1\text{ mV}/\text{sec}$)

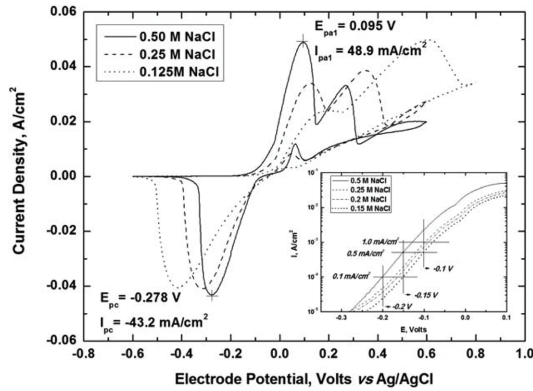
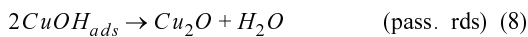
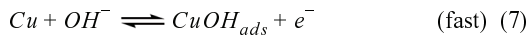


Fig. 3. Cyclic voltammograms of copper electrode measured in the different concentration of NaCl solution under argon atmosphere. ($dE/dt = 20$ mV/sec) Inset shows the Tafel-type plots in the first anodic dissolution region (-0.3 V \sim 0.1 V) of CVs.



3.2 Cyclic Voltammetry(CV)

Fig. 3은 아르곤 분위기에서 NaCl 용액의 농도 변화에 따라 측정된 CV를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 나타나는 0.095 V 산화봉우리(E_{pa1})와 -0.278 V 부근의 환원봉우리(E_{pc})는 이미 보고한 바 있는 반응(1)에 의한 준 가역적(quasi reversible) 산화환원 반응이다.¹²⁾ Fig. 3의 첫 번째 산화반응이 일어나는 Tafel 영역(-0.3 V \sim 0.1 V)에서 E에 대한 $\log I$ 를 Fig. 3의 inset에 나타내었다.

Fig. 3의 inset에 나타난 Tafel-type plots으로부터 얻은 일정전류에서 전극전위의 NaCl농도 의존성과, 일정전위

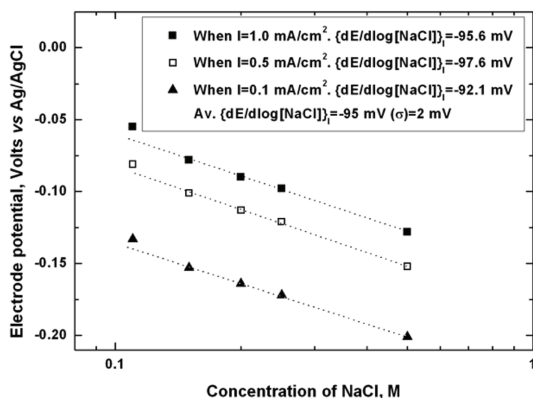


Fig. 4. The electrode potential measured in the different concentration of NaCl solution at constant current density.

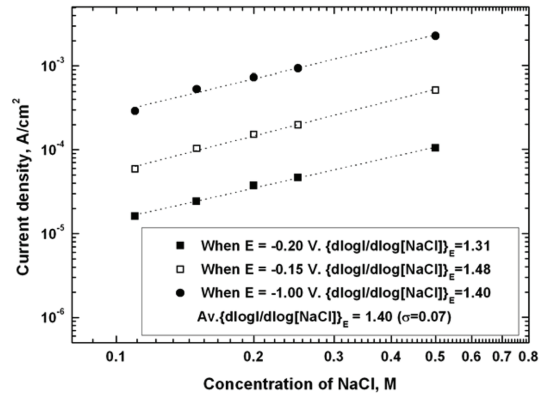


Fig. 5. The current density measured in the different concentration of NaCl solution at constant potential.

에서 전류의 NaCl농도 의존성을 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 5에서 얻은 $\{dE/d\log[NaCl]\}_I = -95$ mV와 $\{d\log I/d\log[NaCl]\}_E = 1.40$ 은 Tafel 기울기, 반응차수 그리고 흡착등온식(isotherm)과 밀접한 관계를 가지고 있다. 반응 메커니즘에서 다시 논의하겠지만 구리 전극에서 일어나는 염화이온의 흡착은 일반적인 Langmuir 흡착 등온식 보다는 Temkin 흡착 등온식에 더 잘 따르는 것으로 보인다.

3.3 Chronoamperometry and Chronocoulometry

아르곤 분위기의 0.5 M NaCl 용액에서 측정된 PD 곡선(Fig. 1 참조)의 구리 산화 Tafel 영역의 전극전위에서 (-0.2 V에서 0.0 V 사이) 대시간전류곡선을 얻어 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 전류-시간 곡선을 적분하여 시간의 제곱근에 대한 전기량을 Fig. 7에 나타내었

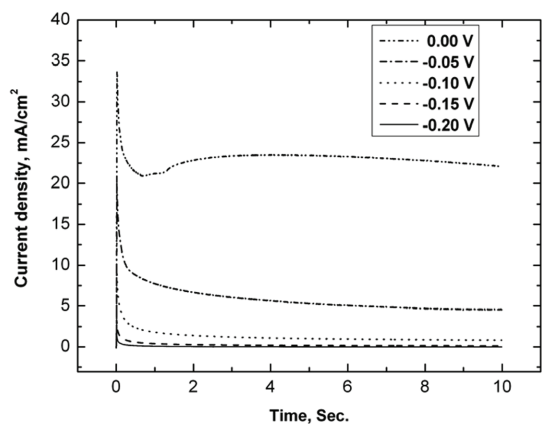


Fig. 6. Chronoamperometric curves of copper electrode measured in the different potential step in 0.5 M NaCl solutions under argon atmosphere.

다. 아울러서 Fig 6에서 10초가 지나면 측정되는 전류가 거의 정류상태에 이르렀으므로 10초 후의 전류를 정류상태 전류($I_{st,st}$)로, $t = 0$ 로 외삽한 전류를 순간 패러데이 전류(transient faradaic current)로 한 Tafel plot을 Fig. 8에 그렸다. 준 가역반응에서 짧은 시간 동안에 측정한 $I-t^{1/2}$ plot으로부터 $t \rightarrow 0$ 로 외삽하면 $I_{t=0}$ 이다.^{14,15)} Fig. 8에서 transient Tafel 기울기의 측정치 125 mV는 계산 값 $60/\alpha n$ mV와 비교하면 $n = 1$, $\alpha = 0.5$ 일 때의 값과 거의 같으며, 정류상태 Tafel 기울기 63 mV 역시 준 가역 1전자 전이에 대한 계산 값 60 mV에서 크게 벗어나지 않는다.

Fig. 7과 같이 시간의 제곱근($t^{1/2}$)에 대한 전기량(Q)의 그림이 Q 축의 음의 절편, $t^{1/2}$ 축의 양의 절편을 보일 때, 관계식은 $Q = (4nFk_f/\pi)C_M(t_L^{1/2}t^{1/2} - t_L)$ 로 주어진다.^{14,15)} 여기서 C_M 은 구리 전극의 활동도에 해당하

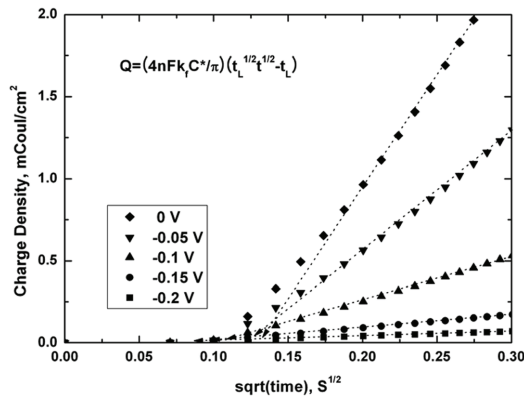


Fig. 7. Charge density for $t^{1/2}$ obtained from the integration of current graphs for time in Fig. 6.

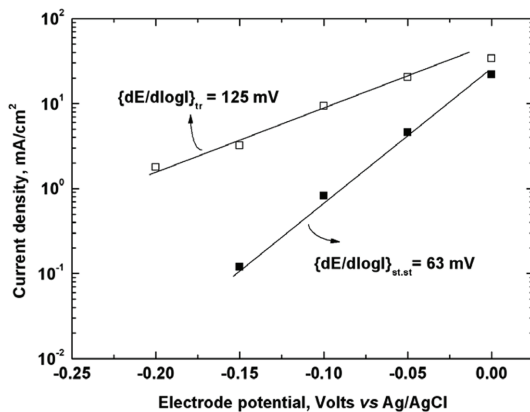
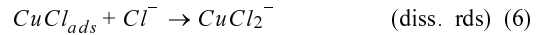
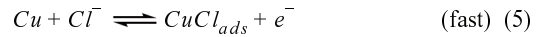


Fig. 8. Tafel plots obtained from the transient or the steady state currents for the different potential step in Fig. 6.

므로 1이고 k_f 는 구리의 부식반응에 대한 불균일 속도 상수이다. 그러므로 $k_f = (\text{slope}) \times \pi / (4nFt_L^{1/2})$ 이 성립한다. 기울기와 $t^{1/2}$ 축의 절편($t_L^{1/2}$)으로부터 얻을 수 있는 k_f 는 전극전위의 함수로 $k_f = k^0 \exp\{\alpha nF(E - E_{corr})/RT\}$ 이므로 Fig. 9과 같은 Tafel 형 plot이 얻어지며 부식전위에서의 속도상수, $k_f(E_{corr})$ 는 표준속도상수 k^0 이고 그 값은 9.3×10^{-6} cm/s다.

3.4 Anodic dissolution mechanism and adsorption isotherm

Fig. 8, 9에서 transient Tafel 기울기가 약 120 mV이고 정류상태 Tafel 기울기가 60 mV에 접근하는 것으로 보아, 구리의 산화용해에 대하여 반응(1)로 표현한 전 반응은 Cl^- 의 흡착과 동시에 1-전자가 이동하는 반응(5)와 이어서 일어나는 속도결정단계인 반응(6)으로 이루어진 것으로 보인다.



염화이온의 흡착을 Langmuir adsorption으로 가정하면 반응(5)에 대한 속도 식으로부터 $\{\theta/(1-\theta)\} = K_5[Cl^-] \exp\{FE/RT\}$ 가 얻어지며 여기에서 θ 는 coverage, K_5 는 반응 (5)에 대한 평형상수, F 는 Faraday 상수, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다. 속도결정단계인 반응(6)로부터 부식전류 $I_{diss} = Fk_6\theta[Cl^-]$ 를 얻을 수 있으며 낮은 coverage 즉 θ 가 zero에 접근할 경우 I_{diss} 는 식(9)가 된다.

$$I_{diss} = Fk_6K_5[Cl^-]^2 \exp\{FE/RT\} \quad (9)$$

식(9)에 log를 취해 정리하면 식 (10)이 된다.

$$\log I_{diss} = \text{const.} + 2 \log [Cl^-] + E/0.0592 \quad (10)$$

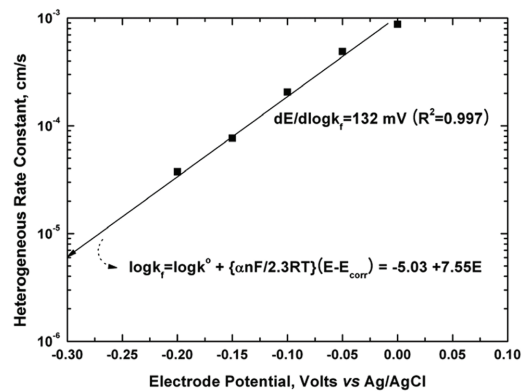
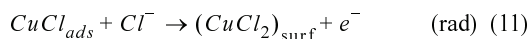


Fig. 9. The heterogeneous corrosion rate constant for copper electrode potential in 0.5 M NaCl solution.

식(10)으로부터 구한 산화반응의 Tafel 기울기 ($\beta_a = dE/d\log I_{diss}$)는 ~ 60 mV로 이는 Fig. 8의 실험결과와 잘 일치한다. 또한 Fig. 8와 9의 transient Tafel 기울기(125~132 mV)는 반응(5)을 초기 단계에서 비가역반응으로 간주하면 부식전류 $I_{diss} = Fk_5[Cl^-]\exp\{FE/2RT\}$ 가 되며 여기에서 얻어지는 Tafel 기울기(β_a)는 120 mV 이므로 이 역시 실험결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 Cl^- 의 농도의 영향은 (9)식으로부터 $\{dE/d\log[NaCl]\}_1 = -120$ mV, $\{d\log I/d\log[NaCl]\}_E = 2.0$ 이 되어야 하나, Fig. 4와 5에서 각각 -95 mV와 1.40으로 측정되었다. 이는 Langmuir 흡착등온식을 적용하는데 무리가 있어 보인다. Cl^- 는 금속 표면에 흡착이 잘되는 이온이므로 $\theta \rightarrow 0$ 인 경우가 아니면 흡착된 Cl^- 는 서로 상호작용이 있을 것이다. 일정농도 이상의 Cl^- 용액에서 Cl^- 는 흡착 평형 (5)에 이어 반응(6)이 일어날 뿐 아니라, (11)과 같은 연속적인 1-전자 전이의 산화를 거쳐 전극 표면에서 생성된 $CuCl_2$ 가 Cu^{2+} 와 $2Cl^-$ 로 용해되면서 부식이 진행된다고 보고된 바 있다. 4, 8, 17, 18



이 경우 표준흡착자유에너지는 $\Delta G^\circ_\theta = \Delta G^\circ + r\theta$ (여기서 r 은 흡착분자들 사이의 상호작용을 나타낸다)일 것이므로 Frumkin 등온식을 도입하면, 반응(5)의 속도식에 의한 흡착등온식은 $\{\theta/(1-\theta)\}\exp\{r\theta/RT\} = K_5[Cl^-]\exp\{FE/RT\}$ 가 되며 Temkin의 중간 흡착조건 ($\{\theta/(1-\theta)\} \approx 1$)을 적용하면 (12)식이 얻어진다.

$$\exp\{r\theta/RT\} = K_5[Cl^-]\exp\{FE/RT\} \quad (12)$$

속도결정단계인 반응 (11)에 의한 부식전류 $I_{diss11} = 2Fk_{11}[Cl^-]\theta\exp\{\alpha r\theta/RT\}\exp\{\alpha FE/RT\}$ 이므로, 이식에 (12)식을 대입하고 Temkin 조건으로 θ 를 상수 c 로 간주하면 (13)식이 얻어진다.

$$I_{diss11} = 2cFk_{11}K_5^\alpha [Cl^-]^{(1+\alpha)} \exp\{2\alpha FE/RT\} \quad (13)$$

식(13)에 log를 취해 정리하면 식(14)가 된다.

$$\log I_{diss11} = \text{const.} + (1 + \alpha)\log[Cl^-] + 2\alpha E/0.0592 \quad (14)$$

α 를 0.5로 간주하면 Tafel slope ($dE/d\log I$)_a = ~ 60 mV, 반응차수 $\{d\log I/d\log[NaCl]\}_E = 1.5$, 전극전위의 NaCl 농도 의존도 $\{dE/d\log[NaCl]\}_1 = \sim 90$ mV가 되어 측정값에 많이 근접함을 알 수 있다. 퍼텐셜 에너지 그림의 대칭성을 약간 수정하여 α 를 0.45로 보면 Tafel slope는 ~ 66 mV, 반응차수는 1.45, 전위의 농도 의존도는 ~ 95 mV를 얻을 수 있으며 이는 각각의 측정값과 거의 일치하고 있다.

4. 결 론

중성 Cl^- 수용액에서 Cu의 산화 용해반응은 전반반응식 $[Cu + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2 + e^-]$ 에 따라 일어나며, Cu 표면에 Cl^- 가 흡착하는 과정에 잘 맞는 등온식은 Temkin 흡착등온식이다. Cu가 산화되는 영역의 단계 전위에서 10초 정도의 전류-시간 그림을 측정하여 순간 및 정류상태의 Tafel plot으로부터 신뢰성 있는 자료를 얻었으며 동시에 불균일 속도상수(9.3×10^{-6} cm/s)도 구할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2008년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어 졌습니다.

참고문헌

1. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria (English Ed. By J.A. Franklin)," NACE, Houston, pp384-398 (1974).
2. U. Bertocci, "An EQMB examination of Cu surface oxides in borate buffer", *Electrochim. Acta*, **49**, 1831 (2004).
3. J.-K. Chon and Y. Kim, "Hydrodynamic effects on corrosion and passivation of copper in borate buffer solution", *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **10**(1), 14 (2007).
4. H. Otmacic, J. Telegdi, K. Papp, and E. Stupnis-Lisac, "Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution", *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 545 (2004).
5. E. M. Sherif and S.-M. Park, "2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions", *Corr. Sci.*, **48**, 4065 (2006).
6. E. M. Sherif, R. M. Erasmus, and J. D. Comins, "Corrosion of copper in aerated synthetic sew water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole", *J. Coll. Interf. Sci.*, **309**, 470 (2007).
7. E. M. Sherif, A. M. E. Shamy, M. M. Ramla, and A. O. H. E. Nazhawy, "5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions", *Mat. Chem. Phys.*, **102**, 231 (2007).
8. H. P. Lee and K. Nobe, "Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media", *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2035 (1986).
9. F. King, C. D. Litke, M. J. Quinn, and D. M. LeNeveu, "The measurement and prediction of the corrosion potential of copper in chloride solutions as a function of oxygen concentration and mass-transfer coefficient", *Corros. Sci.*, **37**, 833 (1995).
10. G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, "Electrochemical

- corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review", *Corros. Sci.*, **46**, 109 (2004).
11. E. M. Sherif and S-M. Park, "Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine", *Electrochim. Acta*, **51**, 4665 (2006).
 12. J-K. Chon and Y. Kim, "Corrosion and passivation of copper in artificial sea water", *J. Kor. Chem. Soc.*, **51**, 305 (2007).
 13. L. Leroy, P. Girault, J. L. Grosseau-Poussard, and J. F. Dinhut, "Ionimplantation reinforcement of the protective efficiency of nickel in artificial sea-water", *Nucl. Instr. And Meth. B.* **198**, 49 (2002).
 14. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robanson, "Instrumental methods in electrochemistry", Ellis Horwood, Chichester, chap.2 (1985).
 15. A. J. Bard. and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods, fundamental and applications", John Wiley and Son, New York, Chap.5 (2001).
 16. E. Gileadi, "Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists", VCH Pub., New York, pp261-274 (1993).
 17. J. Crousier, L. Paradessus, and J. P Crousier, "Voltammetry study of copper in chloride solution", *Electrochim. Acta*, **33**, 1039 (1988).
 18. M. Scendo, "Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions", *Corros. Sci.*, **47**, 2778 (2005).