

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 13, No. 4, Dec. 1984.

〈研究論文〉

황산산성용액중 수은전극/용액계면에서의 벤조산의 흡착거동

신 성 호 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과

Adsorption Behavior of Benzoic Acid at Mercury Electrode/Solution Interface in Sulfuric Acid Solution

Sung Ho Shin, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry Hanyang University

ABSTRACT

The adsorption behavior of benzoic acid at mercury electrode/solution interface has been observed and measured by impedance bridge method in sulfuric acid solution.

It was found that interaction coefficient, a , was changed by applied potentials, that is, at negative potential more than -0.7 V vs. SCE, the value of a was obtained positive value which meant attraction among adsorbed molecules, but the value of a at positive potential more than -0.7 V was obtained negative value which meant repulsion among them.

At the negative potential region, surface excess was calculated about 8.2×10^{-10} mole/cm² and this value was very closed to the perpendicular array of the benzoic acid. The results obtained from experiment were agreeable to Damaskin's isotherm at the negative potential region.

1. 서 언

전극과 용액계면간의 물질 흡착거동에 관한 연구는 전극반응메카니즘, 또는 표면부식 현상등의 해석에 매우 중요시 되고 있으며¹⁾, 백금, 금등의 각종고체전극과 수은 액체전극에 관한 계면장력과 미분용량의 측정등 많은 연구가 보고되고 있다²⁾. 특히 계면장력 또는 미분용량 측정결과가 정량적으로 해석됨에 따라 흡착물질사이 또는 전극과 흡착물질과의 상호작용에도 검토가 가해지고 있다³⁾. 특히 유기화합물의 흡착메카니즘은 corrosion inhibitor의 작용 메카니즘에 매우 중요한 부분이기도 하다.

일반적으로 유기화합물의 흡착은 Frumkin의 흡착동역식이 적용되나 전위변화에 따른 흡착물질의 상호작용

계수를 고려한 일반화된 모델이 Frumkin-Damaskin에 의해 제시되었다⁴⁾. 이 모델이 지방족 알코올류, 지방족 카르복실산류 또는 방향족 아민류에 관한 실험결과와 잘 일치한다는 보고가 있다^{5,6)}. 또한 이 모델에 의해 지방족 케톤류 방향족 알데히드등을 해석한 결과도 있다⁷⁾.

그러나 벤조산의 흡착거동에 관한 연구는 수은 음극의 전기모세관곡선 측정 결과를 Langmuir 흡착동역식에 적용시킨 것과, 금 양극을 사용하여 π 전자와의 상호작용을 검토한 것 등⁸⁻¹⁰⁾이 있는 정도로 흡착거동이 아직 명백하다 할 수 없다.

본 연구는 impedance bridge 법을 이용한 전극-용액 계면의 미분용량 측정과 적하시간법을 이용한 계면장력의 측정에서 벤조산에 대한 수은 음극으로의 흡착거동을 정량적으로 해석하였다.

2. 실험 방법

계면전기 이중층의 미분용량은 Fig. 1에 표시한 장치를 사용하였다. 작동전극으로 적하수은전극을 사용하였고, 상대전극으로는 원통형인 백금전극을 사용하였다. 이 상대전극의 중앙에 적하수은전극을 배치하였다. 기준 전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였고 이를 작동전극 가까이에 배치하였다. 이후 표시된

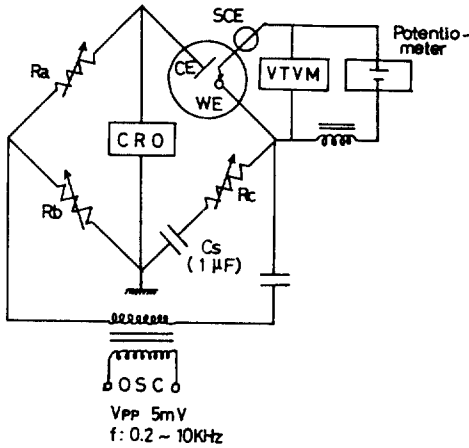


Fig. 1 Circuit diagram of impedance bridge

전위는 SCE를 기준으로 표시하였다. 주파수변화를 행한 실험을 제외하고는 모두 1 KHz의 주파수를 사용하였으며, 교류전압은 5 mV (peak to peak)로 측정하였다. 적하수은전극의 모세관을 평면 침단에 의한 수은 방울의 차폐효과를 없애기 위하여 모세관 끝을 깎아 뾰족하게 하였다. 보통 polarograph에서 사용하는 모세관보다 적하시간이 긴 것을 사용하였다. 적하시간은 0.5 M 황산용액중, 영전하전위(zero charge potential) 근처에서 10초 전후였었다. 미분용량의 값은 수은 방울이 떨어지기 직전에 bridge의 balance를 취하여 그때의 용량값을 수은방울의 면적으로 나눈 값이다. 수은 방울의 면적은 방울의 중량을 측정하고 이를 구상으로 환산해서 산출하였다.

전기모세관곡선의 측정을 적하수은전극의 수은 방울이 떨어지는 시간을 측정하는 방법을 택하였다. 계면장력은 적하하는 방울의 무게에 근사적으로 비례하며 또한 일정한 유출속도에서는 적하시간에도 비례한다¹¹⁾. 그러므로 본 실험에서도 적하시간을 측정하여 Antropov의 data를 사용하여 계면장력을 산출하였다.

측정시료로는 120ml을 취하여 이에 질소가스를 1시간동안 통과시켜 용존산소를 제거하였으며 측정온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 하였다. 특히 negative 쪽 peak 부분은 주파

수를 0.2, 0.5, 1.0, 2.5 및 10 KHz로 조절하여 미분용량의 주파수 분산도 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 전기모세관 곡선과 미분용량곡선

0.5M 황산용액과 벤조산-황산용액에서 전위 변화에 따른 전극계면미분용량과 전기모세관곡선(계면장력)의 측정결과를 Fig. 2에 표시하였다. 벤조산이 포함된 용

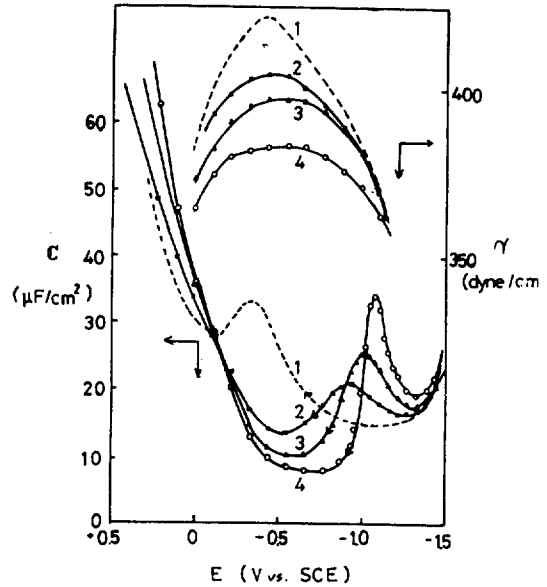


Fig. 2 Differential capacity and interfacial tension vs. electrode potential in acidic solution.

1. 0.5M H_2SO_4 , 2. 0.5M H_2SO_4 -2.5mM benzoic acid (BA)
3. 0.5M H_2SO_4 -7.5mM BA,
4. 0.5M H_2SO_4 -15mM BA

액의 미분용량은 $-0.8 \sim -1.1$ V 부근에서 hump가 생기며 전기모세관곡선은 이 hump보다 positive한 전위 영역, 즉 황산용액만의 극대와 거의 같은 전위인 $-0.4 \sim -0.5$ V 부근에서 일치하고 있으므로 벤조산분자는 이 hump가 나타나는 $-0.8 \sim -1.1$ V보다 positive한 전위영역에서 수은 전극표면에 흡착이 일어나고 있고, 이보다 negative한 전위영역에서는 탈착이 일어나고 있는 것으로 생각된다. 그러나 황산용액만의 미분용량인 경우에는 전기 모세관곡대 부근에 적은 hump가 나타나고 있다. 이것은 물 분자가 어름에서와 같이 수소결합을 한 몇개 분자의 두께보다 적은 의결정층(凝結晶層)을 형성시킨 결과로 해석되고 있다¹³⁾. 일반적으로 지방족 화합물인 경우에는 negative 전위쪽의 hump와 대칭되

계 positive 전위쪽에서도 대체로 흡착및탈착의 hump 가 나타나는 예가 많은데 반해, 본 실험결과에서는 전기모세관 곡선에서도 알 수 있는바와 같이 positive 전위에서도 계속 흡착하고 있는 현상이 보인다. 이는 방향족 화합물에서 보통 나타나는 벤젠고리의 π 전자와 전극과의 상호작용^{2,3)}에 의하여 positive 한 전위에서도 계속 흡착하고 있는 것이라 생각된다. 또한 충분히 positive 하거나 negative 한 전위영역에서도 미분용량의 증가가 있다. 즉 0 V보다 positive한 전위에서의 미분용량의 증가는 수은의 용해 또는 후술할 흡착분자의 배향의 변화¹⁵⁻¹⁷⁾ 등이 원인이라 생각되며 -1.4 V보다 negative 한 전위에서의 용량 증가는 수소발생 또는 벤조산의 환원등이 기인하는 것이라 생각된다. 또한 전기모세관곡선의 모양을 보면 황산용액만의 곡선과 벤조산 함유의 곡선이 거의 유사하며 후자의 곡선이 약간 평탄한 경향이 있다. 이 곡선의 경향으로부터²⁰⁾ 벤조산은 산성 용액중에서 proton 부가체가 아니고 중성분자인 COOH의 형태로 흡착되어 있을것이라 추정할 수 있다.

3-2 흡착등온식에 의한 해석

일반적으로 유기화합물의 흡착에는 식 (1)인 Frumkin의 흡착등온식이 잘 적용된다.

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 B는 흡착평형상수, c는 농도, θ 는 표면피복율, a는 흡착물질간의 상호작용 계수이다. 이 식은 흡착물질간의 a가 전위변화에 무관하게 되어 있으나 실제는 a가 전위에 의존하는 경우가 많으므로 Damaskin 등은 이점을 고려하여 단순한 Frumkin 흡착 등온식의 개량형을 제시하였다²⁴⁾. 이 흡착등온식을 적용하려면 우선 Frumkin의 model을 사용한 제일 근사로부터 몇가지 parameter, 즉 최대흡착시의 전위 및 흡착peak에 따른 a_0 와 a, 및 표면피복율 $\theta=1$ 때의 미분용량 C' 등을 구할 필요가 있다.

3-2-1 전하 곡선

표면전하밀도는 계면장력과 전극전위와의 관계에서 Lippman의 식에 의해 구할 수 있다.

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T, P, \mu} = q \dots \dots \dots (2)$$

여기서 γ 는 전극계면의 계면장력, q는 표면전하밀도이다. 계면장력이 극대가 되는 전위, 즉 전기모세관극대의 전위는 $(\frac{\partial \gamma}{\partial E})_{T, P, \mu} = 0$ 가 되기때문에 표면전하는 영이 되며 이때의 전극전위는 E_{PZC} (potential zero charge) 이다. 미분용량은 $C = \frac{dq}{dE}$ 이므로 E_{PZC} 에서

미분용량을 전위에 따라 적분하면 전하가 얻어진다. Fig.2의 미분용량 곡선을 수치적분하여 얻은 전하곡선

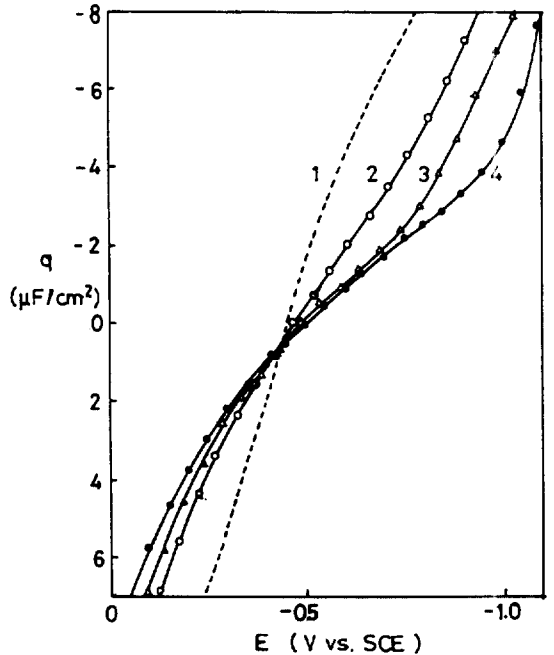


Fig. 3 Charge on mercury in contact with various concentration of benzoic acid in H₂SO₄ solution. Conditions of nos. 1, 2, 3 and 4 were the same as in Fig. 2, respectively.

을 Fig. 3에 표시하였다. -0.4~-0.45 V 부근에서 곡선이 교차하며 이 교차점의 전위가 최대흡착전위 (E_m)이다.^{5, 6, 9)} 이 E_m 이 E_{PZC} 보다 약간 positive 전위쪽에 있는 현상은 전술한바와같이 일반적으로 방향족 화합물에 나타나는 현상으로서 이는 흡착분자의 π 전자와 전극과의 상호작용으로 설명되고 있다^{2, 3)}. 그러나 E_m 과 Fig. 2의 미분용량 곡선을 비교해 보면 미분용량값에서는 -0.7 V 부근에서 흡착량이 가장 많아 최소가 되고 있으나 E_m 의 전위는 -0.4~-0.45 V로 되어있어 동일하지 않다. 이는 벤조산 분자의 흡착모양이 -0.4 V와 -0.7 V 부근에서 서로 다르다는 것을 암시하고 있다.

3-2-2 포화흡착때의 미분용량(C')의 결정

C'는 최대흡착때의 전위에서 구하는 것이 보통이나 본 실험결과에 의하면 E_m 과 미분용량 최소인 전위가 서로 다르므로 각 전위에 따른 C'를 계산하였다. 이의 결과를 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 4에서 C'는 주위에 따라 변화하며 전위가 negative로 감에 따라 낮아지며 -0.65~-0.75 V 부근부터 거의 일정한 값을 나타내기

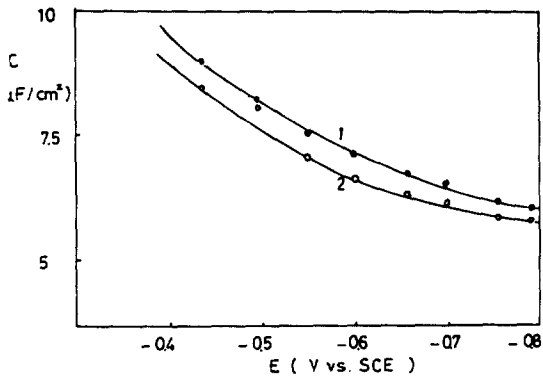


Fig. 4 Relation between differential capacity (at $\theta=1$) and electrode potential.

1. 0.5M H_2SO_4 -5.0mM BA,
2. 0.5M H_2SO_4 -7.5 mM BA

시작하므로 이때의 평균값인 $C' = 6.26 \mu F/cm^2$ 를 택하였다. C' 는 표면피복율 $\theta = 1$ 인 경우의 용량값이다. 벤조산은 산성 용액중에서 용해도에 한계가 있으므로 용량의 역수와 농도의 역수를 plot하여 비교적 벤조산 농도가 높은 영역에서 직선관계가 얻어지는 곳을 최소자승법을 이용한 결과가 Fig. 5이며 농도의 역수인 $1/c$ 이 0인때의 $1/C$ 에서 C' 를 구하여도 약 $6.26 \mu F/cm^2$ 가 얻어진다.

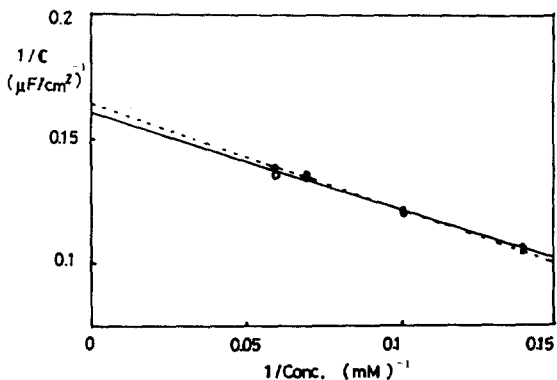


Fig. 5 Relation between differential capacity and concentration of benzoic acid.

Applied potential; \circ , -0.67V vs. SCE
 \bullet , -0.7 V vs. SCE

3-2-3 상호작용계수 (a)의 전위 의존성
상호작용계수를 두가지 방법으로 구하였다.

1) 최대흡착 상태에서의 a 의 결정

Frumkin의 병렬 condenser 이론에 의하면 전극전하 q 는 다음과 같이 표시된다.

$$q = q_{\theta=0} \cdot (1 - \theta) + q_{\theta=1} \cdot \theta \dots \dots \dots (3)$$

여기서 θ 는 표면피복율, $q_{\theta=0}$ 와 $q_{\theta=1}$ 은 각각 $\theta=0$, $\theta=1$ 때의 전극전하이다. 양쪽항을 E 로 미분하면 미분용량이 얻어진다.

$$\frac{dq}{dE} = C = C_{\theta=0} \cdot (1 - \theta) + C_{\theta=1} \cdot \theta + (q_{\theta=1} - q_{\theta=0}) \cdot \frac{d\theta}{dE} \dots \dots \dots (4)$$

전위를 변화시켜도 피복율이 거의 변하지 않는 최대흡착 범위에서는 $\frac{d\theta}{dE} = 0$ 이므로 (4)식은 식 (5)와 같이 된다.

$$C = C_{\theta=0} \cdot (1 - \theta) + C_{\theta=1} \cdot \theta \dots \dots \dots (5)$$

(5)식에서 $C_{\theta=0}$ 는 피복율이 영인 때의 용량이므로 지지 전해질 뿐만의 용량값 C_0 를 대입하고 $C_{\theta=1}$ 는 피복율이 1인때의 용량이므로 C' 를 대입하면 θ 는 식 (6)과 같이 된다.

$$\theta = \frac{C - C_0}{C' - C_0} \dots \dots \dots (6)$$

각 전위에서의 미분용량 측정값을 대입하여 구한 θ 와 농도와의 관계를 Fig. 6에 표시하였다.

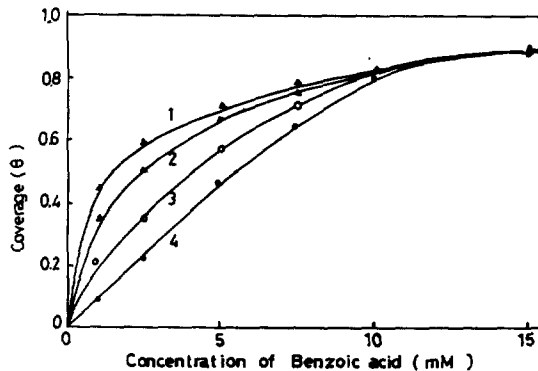


Fig. 6 Relation between coverage and concentration of benzoic acid

Applied potential; 1. -0.55V vs. SCE, 2. -0.60V,
3. -0.66V, 4. -0.7V

또한 Frumkin의 흡착등온식인 (1)식에 $\theta = 1/2$ 인 때의 농도 $c_{\theta=1/2}$ 를 대입하면 (1)식은 식 (7)이 되며 a 값을 구하는데 편리한 식 (8)이 얻어진다.

$$B = \frac{\exp(-a)}{C_{\theta=1/2}} \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{c}{C_{\theta=1/2}} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp[a(1-2\theta)] \dots\dots\dots(8)$$

$\frac{d\theta}{dE} = 0$ 는 최대흡착 범위가 되므로 $E = E_m$ 및 미분용량곡선이 최소로 나타낸 $-0.55 \sim -0.7V$ 범위에서 (6) 식을 이용하여 θ 값을 산출하였다. 또한 $c/C_{\theta=1/2}$ 에 대해 θ 를 plot하여 (8)식의 곡선에 가장 잘맞는 a parameter 값을 trial-and-error method로 구하여 그린것이 Fig. 7이다.

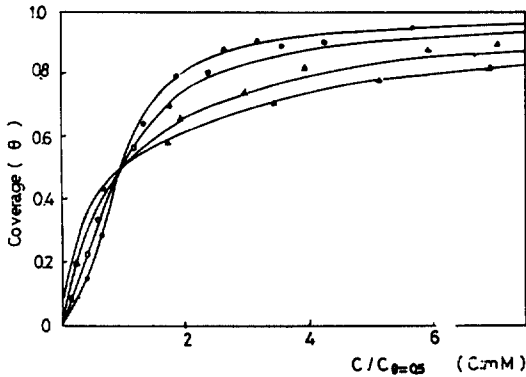


Fig. 7 Isotherms for adsorption of benzoic acid at various potentials of mercury electrode in 0.5M H₂SO₄. Applied potentials were the same as in Fig. 6.

2) 미분용량곡선의 peak 전위 ($E_{m,ax}$)에서의 a 의 결정.

Damaskin^{2,15)}은 미분용량 peak의 폭 (ΔE)와 $E_{m,ax}$ 이 농도의존성이 있으므로 $E_{m,ax}$ 과 a 의 관계식을 식 (9)와 같이 나타내었다.

$$\frac{\Delta E}{2} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial E_{m,ax}} \right) \approx \log \frac{1+r}{1-r} \frac{a+r}{2.3} = f(a) \dots\dots\dots(9)$$

만약 peak 높이의 1/2인 때를 $r_{1/2}$, 그때의 전위폭을 $\Delta E_{1/2}$ 라 하고, 3/4인 때의 높이를 $r_{3/4}$, 그때의 전위폭을 $\Delta E_{3/4}$ 라 하면 $r_{1/2}$ 및 $r_{3/4}$ 는 식 (10)과 같이 된다.

$$r_{1/2} = \sqrt{\frac{2-a}{4-a}} \quad \text{및} \quad r_{3/4} = \sqrt{\frac{2-a}{8-a}} \dots\dots\dots(10)$$

이 관계를 사용하여 a 값을 구할 경우, peak의 미분용량은 열역학적으로 의미가 있는 주파수, 즉 $w \rightarrow ()$ 로의 외삽값 또는 고농도에서의 흡, 탈착 peak를 사용할 필요가 있다. 본 실험에서는 이 peak용량의 주파수 의존성이 Fig. 8에 표시한 바와같이 그다지 크지 않으므로 1 KHz로 고정시켜 15 mM 및 17.8 mM 벤조산인 때의 peak를 택하였다.

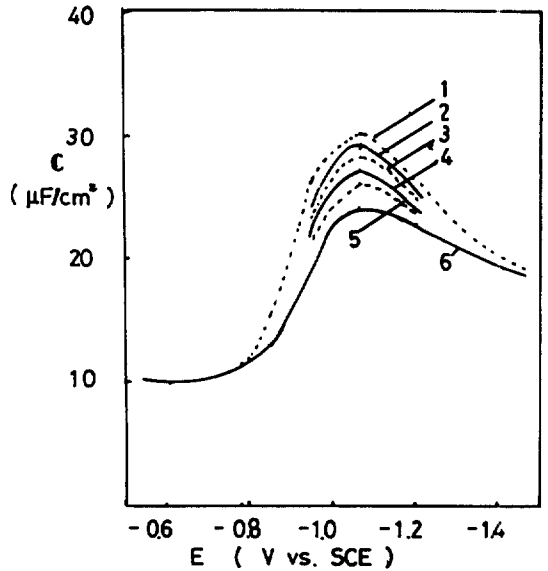


Fig. 8 Variation of differential capacity with potential for adsorption at different frequencies. 1. 0.2KHz, 2. 0.5KHz, 3. 1.0 KHz, 4. 2KHz, 5. 5KHz, 6. 10KHz.

(9)식의 왼쪽항은 실험결과인 Fig. 9로부터 구할 수 있으므로 a 가 구해진다. 결과를 Table 1에 표시하였다.

이상의 방법으로 얻은 a 값을 전위에 대해 plot 하면 Fig. 10과 같이된다.

a 값이 플러스인 때는 흡착분자간에 인력이 작용되며, 마이너스인 때는 반발력이 작용한다. Fig. 10을 보면

Table 1. Determination of Interaction Parameter a

Conc. (mM)	E (V vs SCE)	$\Delta E_{1/2}$ (V)	$f(a)$	a	$\Delta E_{3/4}$ (V)	$f(a)$	a
15.0	-1.06	0.16	0.39	0.84	0.06	0.15	1.15
17.8	-1.10	0.12	0.29	1.07	0.065	0.16	1.10

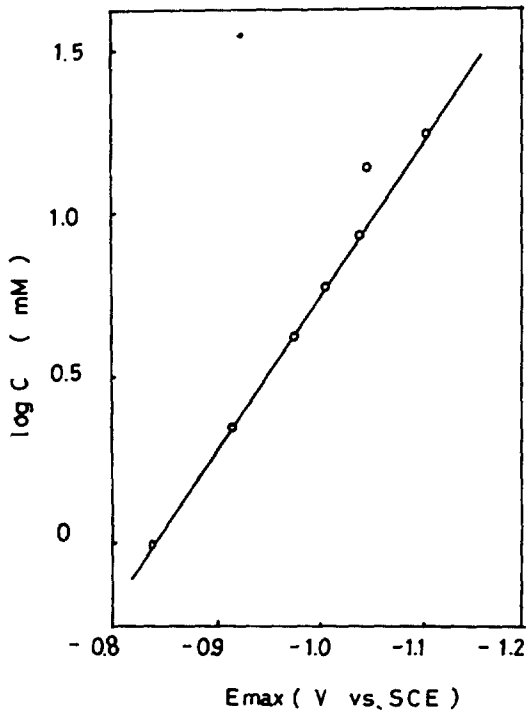


Fig. 9 Variation of the maximum peak potential with the logarithm of concentration for various benzoic acid in 0.5M H₂SO₄.

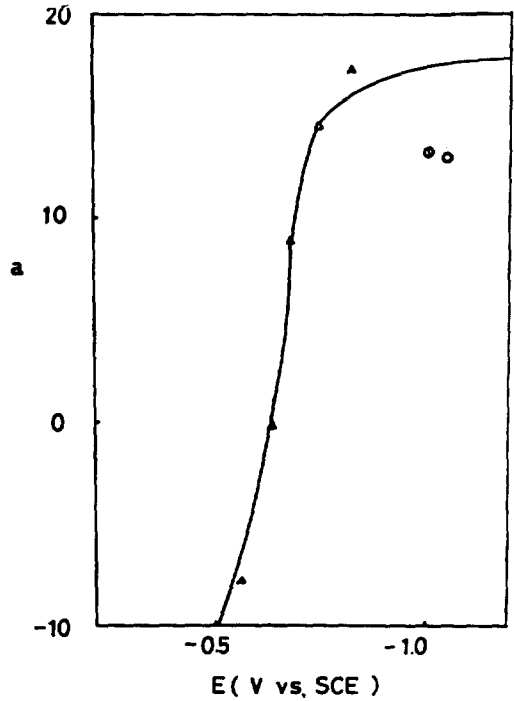


Fig. 10 Dependence of parameter a on potential.

△; Calculated from eq. 8.

○; Calculated from eq. 9.

전위가 positive 쪽에 가면 갈 수록 흡착분자간에 작용 하였던 인력 ($a > 0$) 이 반발력 ($a < 0$) 으로 변해감을 알수가 있다. 이 현상은 방향족 아민, 피리딘등에도 나타나는 현상으로서¹⁷⁻¹⁹⁾ 이는 negative 한 전위에서 벤조산 분자가 전극면에 수직방향으로 배향흡착하던 것이 -0.7 V 부근부터 전위가 positive 쪽으로 감에 따라 서서히 전극면에 평면방향으로 이동해 가는 것이라 생각된다. 이는 다음 3-2-4의 표면 과잉량 측정결과와 일치하고 있다.

3-2-4 최대표면 과잉량과 흡착자유에너지

전위변화에 따라 흡착분자간의 상호작용계수 a 가 변화하였고 전위가 positive로 감에 따라 벤조산의 흡착이 수직배향부터 평면배향으로 변화하는 가능성을 나타냈었다. 이를 확인하기 위하여 전극면에서의 표면 과잉량을 구하여 검토하였다.

Frumkin 에 의하면 최대표면과잉량 (Γ_m)은 식 (11)로 된다.

$$\Gamma_m = \frac{1}{RT}(\gamma - \gamma_0) / [\ln(1 - \theta) + a\theta^2] \dots\dots\dots (11)$$

벤조산농도 15mM인 경우의 Γ_m 값을 Table 2에 표시였다. 여기서 a 는 Fig. 10중의 식 (8)에서 계산한 값을 이용하였으며 θ 는 $C^1 = 6.26 \mu F/cm^2$ 의 값을 사용하였다.

Fischer-Taylor-Hirschfelder model 에 의하면 벤조산의 분자면적은 평면형에서 $56(\text{\AA})^2$, 수직형에서는 $20(\text{\AA})^2$ 이다⁸⁾. 이 값을 이용하면 평면에서는 $\Gamma_m = 2.9 \times 10^{-10}$ mole/cm²가 되며 수직형에서는 8.2×10^{-10} mole/cm²가 된다. 이들 값을 Table 2에 표시한 값과 비교해 보면, negative 전위에서는 수직방향으로 간주되나 전위가 positive 됨에 따라 차차 평면형 배형으로 이동해 감을 알 수 있다.

또한 (1)식의 흡착등온식으로부터 피복율 $\theta = \frac{1}{2}$ 인때의 흡착자유에너지 (ΔG°)를 구하였다. 즉 $\theta = \frac{1}{2}$ 인때 (1)식은 $B = \frac{\exp(-a)}{C^{\theta=1/2}}$ 가 되므로 a 의 전위의존성은

Table 2. Maximum Surface Excess

E (V vs. SCE)	$\gamma - \gamma_0$ (dyne/cm)	a	θ	A (=RT Γ_m) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	$\Gamma_m \times 10^{10}$ (mole/cm ²)	$\Gamma_m \times 10^{10}$ (calc.) (mole/cm ²)		$\Gamma_m^{obs} / \Gamma_m^{pend.}$
						Planar	Perpend.	
-0.44	-38.9	-1.70	0.852	1.24	4.99	2.9		0.61
-0.55	-36.4	-0.75	0.875	1.37	5.54			0.67
-0.60	-30.0	0	0.879	1.42	5.75	2.9	8.2	0.70
-0.70	-24.7	1.30	0.883	2.19	8.85			1.10
-0.77	-21.7	1.60	0.867	2.67	10.80	56(A°) ²	20(A°) ²	1.30

Fig. 10중 (8)식을 이용한 값을 사용하고 $C_{\theta=1/2}$ 은 Fig. 6에서 구하였다. 흡착평형상수(B)와 자유에너지(ΔG°)와의 관계는

$$\Delta G^\circ = RT \ln B \dots\dots\dots(12)$$

이므로 이 관계로부터 전위변화에 따른 $-\Delta G^\circ$ 를 구하였다. 결과를 Fig. 11에 표시하였다. $-\Delta G^\circ$ 는 posi-

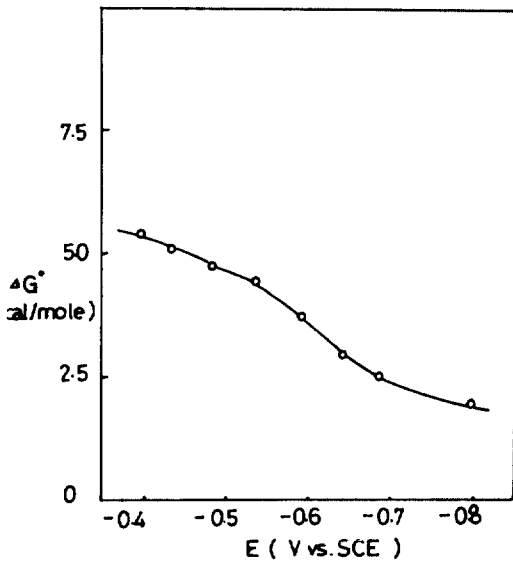


Fig. 11 Standard free energy of adsorption vs. electrode potential (at $\theta = 0.5$)

tive 전위로부터 negative 전위로 갈수록 감소하였으며 흡착이 약해져 감을 알 수 있다. 이는 벤젠 고리의 π 전자와 전극면과의 상호작용을 고려해보면 전위가 negative에 갈수록 그 상호작용이 약해지며 벤조산분자의 전극면에서의 흡착배향이 변하고 있는 것이라 추정된다.

3-2-5 실험값과 이론식과의 비교

Frumkin-Damaskin 흡착등온식에 의한 미분용량-전위곡선이 어느정도 실측값과 일치하는가를 검토할 필요가 있다. 그래서 Damaskin에 의한 식(13)을 사용하여 미분용량을 계산하고 실측값과 비교하였다.

$$C = C_0(1-\theta) + C^1\theta + \frac{h}{A} \left(\int_0^E C_0 dE + C^1(E_N - E) \right) \dots(13)$$

여기서 $h = \theta(1-\theta) / [1-2\alpha\theta(1-\theta)]$ 이다.

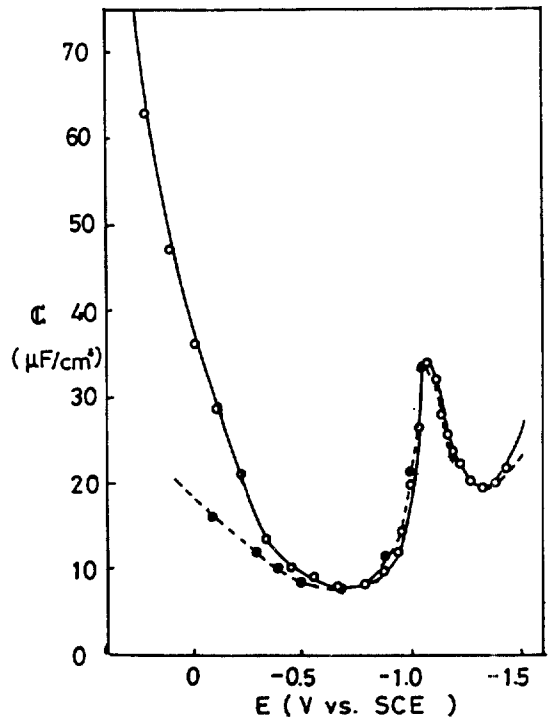


Fig. 12 Comparison of experimental and calculated results

- ; From experimental data.
- ; Calculated from eq. 13.

여기서 $A(=RT\Gamma_m)$ 는 Table 2중 $-0.7V$ 때의 값 $2.67 \mu J/cm^2$ 를 사용하였고 $\int C_0 dE$ 는 Fig. 3의 전하곡선중에서 1번의 값을 택하였다. $\theta=0$ 및 $\theta=1$ 에서의 영전하전위의 차이 E_N 은 보통 영전하전위와 농도의 역수를 plot하여 이를 외삽하거나 또는 고농도인 때의 전하곡선으로부터 구하는 방법등이 있으나^{6,9)}, 본 실험은 $E_m = \frac{C'}{C_0 - C'} E_N$ 의 관계²⁾에서 구하였다. Fig. 3의 결과에서 $E_m = -0.43V$ 가 얻어지므로 E_N 은 $0.32V$ vs. SCE가 된다. 이 값을 이용하여 이론곡선과 실험곡선과의 비교를 하였으며 그 결과를 Fig. 12에 표시하였다. 이론값과 실험값은 negative한 전위영역에서 잘 일치하고 있다. 그러나 positive한 전위영역이 되면 약간의 불일치가 보인다. 이는 벤조산의 π 전자와 전극과의 상호작용에 기인하는 것이라 생각된다.

4. 결 론

황산산성용액중 벤조산의 수은전극 계면에서의 흡착거동에 관해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 흡착등온식에서 상호작용계수 (a)가 전위에 따라 변화하였고 $-0.7V$ vs. SCE 보다 negative한 전위영역에서는 흡착분자간의 인력이 작용하는 $a > 0$ 를 나타냈으나 $-0.7V$ 보다 positive한 전위영역으로 가면 갈수록 a 의 값이 감소하여 $a < 0$ 로 변하여 흡착 분자간의 반발력이 작용하게 됨을 알았다.

2) Negative한 전위영역에서는 surface excess가 벤조산이 전극면에 수직으로 배향했을 때의 값인 $8.2 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ 와 가까운 값을 나타냈으나 전위가 positive쪽으로 이동함에 따라 이 수직배향은 차차 평면배향으로 변화하였다.

3) Negative 전위영역에서는 실측값이 Damaskin의 이론식과 잘 부합되었으나 positive한 전위영역에서는 잘 맞지 않았다. 이는 방향족화합물중의 π 전자와 전극과의 상호작용에 기인하는 것이라 추정하였다.

참 고 문 헌

1. P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience Publ., N. Y (1965).

2. A. N. Frumkin, and B. B. Damaskin, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 3, p. 149. Ed. by J. O'M Bockris, and B. E. Conway, Plenum Press, N. Y. (1964).

3. B. B. Damaskin, *Electrochimica Acta*, **9**, 231 (1964).

4. B. B. Damaskin, A. N. Frumkin, and A. V. Cizov. *J. Electroanal. Chem.*, **28**, 93 (1970).

5. O. Fischer, S. Standara, and J. Totusek, *Coll. Czech. Chem. Commu.*, **39**, 924 (1974).

6. O. Fischer, and S. Standara, *ibid*, **39**, 1965 (1974).

7. S. Aoki, K. Machida, F. Mizutani, and T. Sekine, *Denki Kagaku*, **48**, 304 (1980).

8. I. Taniguchi, A. Yoshiyama, and T. Sekine, *ibid*, **45**, 442 (1977).

9. E. Blomgren, J. O'M Bockris, and C. Jesch, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2000 (1961).

10. K. Katoh, and G. M. Schmid, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **44**, 2007 (1971).

11. D. C. Grahame, R. P. Larsen, and M. A. Poth, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2978 (1949).

12. L. I. Antropov, and S. N. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 531 (1958).

13. D. C. Grahame, *J. Chem. phys.*, **23**, 1725 (1955).

14. H. A. Laitinen, and B. Mosier, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2363 (1958).

15. B. B. Damaskin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **144**, 1073 (1962).

16. B. B. Damaskin, and G. A. Tedoradze, *ibid*, **152**, 1151 (1963).

17. B. E. Conway, and R. G. Barradas, *Electrochimica Acta* **5**, 319 (1961).

18. R. G. Barradas, and B. E. Conway, *ibid*, **5**, 349 (1961).

19. E. Blomgren, and J. O'M Bockris, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1475 (1959).

20. 玉虫伶太, "電気化学" p. 161, 東京化学同人 (1973).