

< 講座 >

알기쉬운 電氣鍍金 理論

편집부

講座 알기쉬운 電氣化學 (本誌 10권 제1호 2호 3호)에 뒤이어 本 講座를 실는다. 역사 實務表面技術法의 連載講座를 옮긴 것으로 다음 目次의 內容이 3회로 나누어 考察될 것이다.

目 次

1. 머 리 말
2. 平衡電位, 分極, 過電壓
3. 活性化過電壓, 濃度過電壓과 鍍金과의 關係
4. 물을 電氣分解하며 어떤 現象이 일어날까. 산성과 알칼리성의 전기분해는 무엇이 다른가
5. 2種以上の 이온이 存在할때는 어느 이온이 먼저 도금이 되는가
6. 電氣鍍金에 있어서의 水素發生
7. 水溶液中의 金屬이온은 多少間 모두가 錯이온이다.
8. 銅·시안錯이온溶液中에서는 왜 鐵위에 銅이 化學置換되지 않는가
9. 鍍금이 해해지는 速度는 무엇에 의해 결정되나
10. 平滑鍍金이 되기 쉬운 金屬과 그렇지 않은 金屬의 差異는 무엇인가
11. 電流의 波形은 鍍金에 어떠한 영향을 미치나
12. 平滑劑, 光沢劑는 鍍金時 어떠한 作用을 하나
13. 도금할때 1次電流分布, 2次電流分布란 무엇인가
14. 도금피막中에 存在하는 吸藏水素, 도금피막의 内部応力, 도금의 密着性, 도금의 硬度 등은?
15. 도금할때 陽極은 어떠한 挙動을 하나
16. 必要없게된 것을 바로 버려서는 안되는 排水處理, 및 그 基礎的 事項

1. 머 리 말

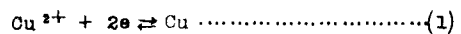
우리들이 사용하는 금속재료가 철 중심인 이상 방식이나 장식이나 표면의 강도 증대등을 위해 도금을 없앨수는 없다.

전기도금은 주로 수용액 중에서 행해지는데 이것은 수용액중의 금속이온을 전극에 공급되는 전자(자유전자)에 의하여 환원하여 금속원자로 되게 하는 일이므로

전기화학의 이론을 적용하여 고찰하는 것이 가장 현명한 방법이다.

2. 평형전위, 분극, 과전압

금속용 농도 C (엄밀하게는 활약을 써야 한다)의 황산동용액에 침지시키면



등의 평형전위는 Nernst의 식 (10권 제 2호 p 42 참조)에 의하여

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln C = 0.34 + 0.03 \log C$$

.....(2)

이 식에 의하여 용액의 농도가 높아지면 평형전위는 보다 높고(貴), 농도가 낮아지면 평형전위는 보다 낮게(卑), 됨을 알게 된다. 예컨대 동의 농도가 1 mole 이라면 0.34 V, 2 mole 이면 0.35 V, 0.5 mole 이면 0.33 V이다. (농도가 2배로 변화하여도 전위는 10mV 밖에 변하지 않는다)

전위를 평형전위에서 약간 어긋나게 된 것을 분극이라 하지만 (1) 식의 평형을 좌우로 이동시키에는 목적하는 전극과 함께 다른 전극을 황산동용액에 침지시키고 외부전위에 의하여 양자 사이에 전위차를 평형전위보다도 높게(양극 분극) 혹은 낮게(음극분극)하면 된다.

즉, 분극에 의하여

$E > 0.34 + 0.03 \log C$ 로 되므로 E가 평형전위로 되기 위해서는 C가 변화되지 않으면 안 되고 양극분극에서는 동의 용해 ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$) 음극분극에서는 동의 석출 ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$)이 생긴다.

후자가 동도금이다. (그림 1 참조)

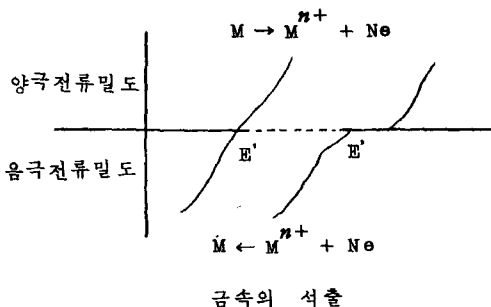


그림 1. 분극과 평형전위 (E'는 평형전위)

이제 전극이 분극되어 있고 그 때의 전위를 E (그림 2에 있어서는 E_a 또는 E_c 평형전위를 E'이라 하면 $\eta_a = E_a - E'$ 를 양극 과전위 $\eta_c = E' - E_c$ 를 음극과전위라 한다. 그런데 (2)식의 Nernst 식만으로 고려할 때 만약 1 mole 농도의 Cu^{2+} 이온용액 중에서 그와 평형상태에 있는 동전극의 전위 (+0.34 V)를 그것보다 약간 10 mV 卑로 (+0.33 V) 분극되면 위에서 계산했듯이 그 전극과 평형이 되는 Cu^{2+} 이온의 농도는 0.5 mole 이므로 차감 0.5 mole 의 Cu^{2+} 이온은 $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ 의 반응

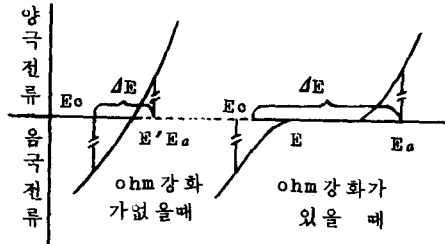


그림 2. 가용성 양극을 사용하여 옥전압 ΔE로 도금하고 있을 때의 분극거동 (양극전류와 음극전류가 같다)

에 따라 용액으로부터 제외되기에 이른다. 따라서 예컨대 1 dm²의 전극을 사용한다면 그 위에 360 μ의 동도금이 붙게 되는 셈이다. 그러나 현실로는 이와 같은 일이 일어나려면 오랜 시간을 필요로 하므로 약간 전극을 분극하는 것만으로는 빠른 속도로 동도금을 행할 수는 없다. 그러므로 실제로는 어느정도의 속도로 $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ 의 반응을 진행시키려면 어느 정도의 크기의 음극과전압을 부여하여 반응을 강제적으로 진행시키지 않으면 안된다.

그럼, 그 과전압의 내용은 무엇일까? 결과만을 적는다면 (10권 제 2호 p 42 참조) 음극과 전압 η_c 는 $\eta_c = \eta_{ca} + \eta_{ca}$

(3) 으로 부여 된다. 여기에서 η_{ca} 는 음극의 활성화과전압, η_{ca} 는 음극의 농도과전압이다 (엄밀하게는 결정화과전압도 고려되지 않으면 안된다). 활성화과전압은 전기이중층에 존재하는 수화동이온 $Cu^{2+}aq$ 가 수분자를 유리시키면서 전극으로부터 전자를 수취하여 Cu 원자로 환원될 때에 필요한 에너지의 산의 높이에 관계되고 있다. 농도과전압은 전극면의 $Cu^{2+}aq$ 이온이 전확에 의하여 소모하면 전극면과 용액(층합)과의 사이에 농도차가 발생하여 용액(층합)의 $Cu^{2+}aq$ 이온은 확산에 의하여 전극면에도 착하는 것인데 그 속도가 유한이므로 농도차가 0으로 되지 않아 그 때문에 층합보다 낮은 농도에 대응하는 평형전위를 시현함으로써 생기는 과전압이다.

양극과전위 η_a 에 대해서도 음극과전압과 거의 같이 생각할 수 있다. ($\eta_a = \eta_{aa} + \eta_{ad}$)

그 밖에 과전압에는 저항과전압 (ohm강하) η_{Ω} 라 불리우는 것이 있다. 이것은 용액의 저항이나 저항성 피막이 존재할 때에 생기는 것이다. ($\eta_{\Omega} = IR$, I는 전류 R은 저항). 그렇게 되면 전과전압 η_t (이것은 옥전압 ΔE 에 상당한다)는

$$\eta_t = \Delta E = \eta_c + \eta_a + \eta_{\Omega} = (\eta_{ca} + \eta_{ad}) + (\eta_{aa} + \eta_{ad}) + \eta_{\Omega} \dots\dots\dots (4)$$

로 된다. 실제로 전기화학반응이 진행되고 있을 때에는 이들 과전압중의 어느 것이인가가 전과전압의 큰 부분을 점하여 (그 과정이 가장 늦다) 전체의 반응 속도를 지배하고 있는 경우가 있다.

활성화 과정이 그것에 상당할 때에는 활성화지배, 확산과정이 그것에 상당할 때에는 확산지배, 오프강하가 그것에 상당할 때에는 저항지배라 부르고 있다. (10권 제2호 p 42 참조)

도금액의 특성을 조사할 때에 전류밀도와 전극전위의 관계 (분극곡선)를 측정하는 일

이 종종 있지만 그 때 전류밀도-옥전압곡선을 측정하여도 (그림 3) 옥전압중에는 (4) 식과 같이 크전 작전간에 모든 과전압이 포함되어 있으므로 유효한 해석을 내릴 수 없다.

통상적으로는 전류밀도-활성화과전압곡선이 필요하게 되므로 그러기 위해서는 다른 과전압이 측정치 속에 들지 않도록 하는 배려를 하지 않으면 안된다.

저항과전압을 없애기 위해서는 참조전극의 모세관을 가능한 한 측정전극에 근접시키고

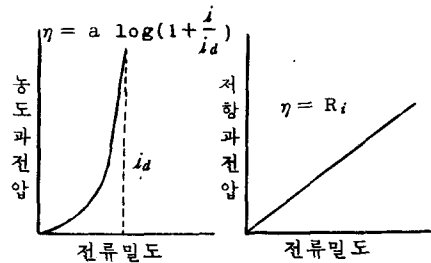
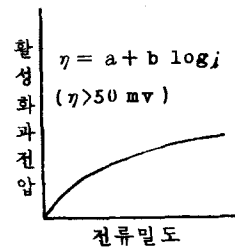


그림 3. 각종과전압-전류밀도 (옥전압은 이들 과전압의 합이다.)

(10권 제2호 p 47 참조) 또 확산과전압을 없애기 위해서는 용액을 격렬하게 교반한다.

이와같이 하여 농도과전압이나 저항과전압이 제외된 분극곡선은 과전압의 약 50 mV 이상에서는 Tafel의 식 $\eta = a + p \log i$

으로 만족한다. (10권 제2호 참조) Tafel의 식을 해석함으로써 그 전극반응에 관한 바로미터 (barometer) 를 구할 수 있다. 또한 농도과전압, 저항과전압과 전류밀도의 관계는 그림 3에 나타내었다.

3. 활성화과전압, 농도과전압과 도금과의 관계

도금의 균일전착성에 관하여 고찰하여보자. 도금이 활성화지배하에서 행하여지고 (따라서 농도과전압은 무시된다-실제 석출시키는 금속이온의 농도가 높고 육의 교반이 충분히 행해지며 또한 전류밀도 그리 크지 않은 범위라면 대체로 농도과전압은 무시할 수 있다.)

또한 수소의 발생도 없는 것으로 한다. 그렇게 되면 육전압 ΔE , 음극 및 양극의 활성화과전압 η_{ca}, η_{aa} , 저항과 전압 $1R$ (1 는 전류밀도) 사이에는 (5) 식이 성립한다. ((4) 식 참조)

$$\Delta E = \eta_{ca} + \eta_{ca} + 1R \dots \dots \dots (5)$$

육전압 일정의 조건에서 도금을 하고 또한 양극의 용해는 균일하게 행해지고 있는 것으로 한다면 η_{aa} 는 일정하므로 (5) 식은 (6) 식으로 된다.

$$\eta_{ca} + 1R = \text{일정} \dots \dots \dots (6)$$

그런데 음극의 표면에凸부가 있으면 그곳은 전류가 집중되기 쉬운 장소이다. (그림 4). 그러므로 도금을 할 때凸부에 전류가 집중했다고 한다면 그 부분의 밀도가 증대한 것으로 되므로 그림 5의 분류곡선에서 알 수 있듯이 그 부분의 과전압 η_{ca} 는 증가한다. 그렇게 되면 (6) 식으로부터 $1R$ 즉 1 는 감소되지 않으면 안되고 이것은凸부의 전류의 집중을 억제하게 된다.

그리고 이 효과는 $\Delta \eta_{ca} / \Delta i$ (분극저항)



그림 4.凸부는 전류가 집중되기 쉬운 장소이다.

가 클수록 유효함을 알 수 있다. 한편 도금이 확산지배하에서 행하여지고 있을 때에는 $\Delta \eta_{ca} / \Delta i$ (η_{ca} 는 음극의 농도과전압)가 크면 활성화지배와는 역으로서 도금

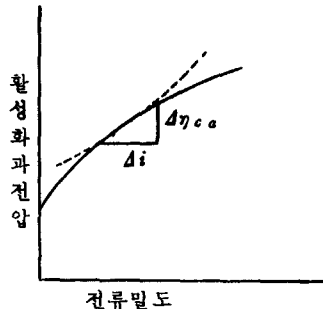


그림 5. 전류밀도-활성과전압곡선 (분극저항은 분극곡선의 구배를 나타낸다)

이 물기상, 수지상으로 되기 쉽다.

도금의 균일전착성을 조사할 때는 상술한 $\Delta \eta_{ca} / \Delta i$ 가 하나의 기준이 되지만 이것은 음극의凹凸이 작을 때 (확산층의 두께가 음극의凸부의 곡률반경보다도 클 때)에 正이다. 음극의凹凸이 크고 또한 역의 저항이 크면 일차전류분포(후술한다)의 영향이 현저해지므로 균일 전착성의 기준 $= \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \eta_{ca}}{\Delta i}$ 을 사용하는 편이 좋다. 여기서 ρ 는 육의 비저항 (Ωcm)

이다. 즉 옥의 전도성이 좋고 또한 활성화 분극이 큰 옥으로부터 행하여지는 도금은 균일 전착성이 좋다는 것이다. 활성화 분극은 일반적으로 단순옥보다도 착염옥(후술한다)쪽이 크므로 (그림 6) 착염옥쪽이 균일전착성이 우월하다.

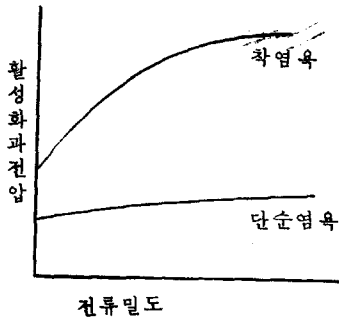
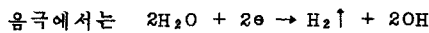
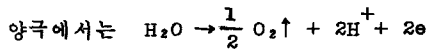


그림 6. 전류밀도 - 활성화과전압곡선 (개념도)

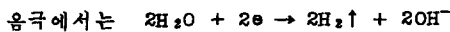
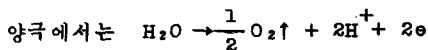
4. 물, 산성 및 알칼리성 수용액의 전기분해

전극(양극과 음극)에 평활한 백금판을 사용하여 어떤 옥전압 ΔE 를 걸어 주었더니 물의 분해가 시작되면서 양극에는 산소(O_2), 음극에는 수소(H_2)가 발생한다. 이 때 다음과 같은 반응이 일어나서 수소가 발생한다.

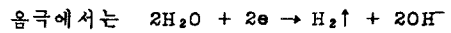
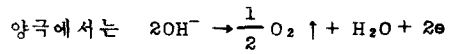
(1) 용액이 산성 (H_2SO_4 첨가)일 때에는



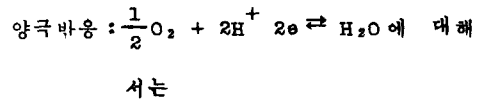
(2) 용액이 중성 (첨가물이 없음)일 때에는



(3) 용액이 알칼리성 ($NaOH$ 첨가)일 때에는



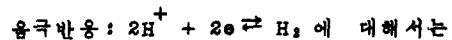
그러면 옥전압을 얼마만큼 걸어주면 물의 전기분해가 시작될 것인가를 산성용액 (PH 5.0)의 경우를 예로 들어 Nernst의 식을 써서 25°C에 있어서의 그값을 계산해보기로 하자. 단 산소와 수소의 압력은 1기압, 액의 저항은 무시한다.



$$E_a = E^0_{\frac{1}{2} O_2 / H_2O} - \frac{0.059}{2} \log$$

$$\frac{1}{P^{\frac{1}{2}} O_2 \cdot a^2 H^+} = 1.229 - 0.059 PH$$

$$= 1.170 V$$



$$E_c = E^0_{H^+ / \frac{1}{2} H_2} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{a^2 H^+}$$

$$= -0.059 PH$$

$$= -0.059 V$$

따라서 양극의 전위차는 음극전위와 양극전위의 차이므로

$$\Delta E_1 = E_c - E_a \approx -1.23 V$$

로 된다. 여기서 $\Delta E_1 < 0$ 이면 이들의 반응 - 물의 전기분해 - 이 자발적으로는 결코 일어나지 않는다는 것을 뜻한다. 즉 외부로부터 에너지를 부여하지 않으면 이들의 반응은 일어나지 않는다는 것을 뜻한다.

그런데 위와 같은 계산을 중성 및 알칼리성용액의 경우에도 해보면 이때에도 똑같은 값 (-1.23 V)이 얻어진다. 그러나 중성용액의 경우에는 액저항이 대단히 크기 때문에 그만큼의 고속전압이 필요하게 된다.

이상의 결과에서 물을 전기분해할 때 액

저항이 무시된다면 열역학적으로는 1.23 V의 옥전압으로 충분할 것이다. 그러므로 이것을 이론분해전압 (ΔE_1)이라 한다.

그러나 실제로는 ΔE_1 의 전압을 걸어 주어도 물의 전기 분해는 일어나지 않는다. 물론 이 때에도 잔여전류라는 미소전류만은 흐른다. 물이 전해되어 개스발생이 눈으로 보이게 될 정도로 되려면 다시 ΔE_2 라는 전압을 여분으로 더 걸어 주지 않으면 안된다.

즉,

$$\Delta E' = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_1 + (\pi_0 + \pi_H)$$

의 전압일 때에 비로소 물의 전해에 의한 산소와 수소의 발생이 시작된다. 이 $\Delta E'$ 를 이론분해전압에 대한 분해전압이라 부른다. 그리고 π_0 와 π_H 를 일반과전압과 구분하여 최소과전압(또는 산소과전압, 수소과전압)이라 한다. 이들의 관계를 그림 7에 나타내었다.

그러나 실제로 물을 분해하는 때에는 이상의 전압 외에도 액저항에 의한 전압강하 (R_1)도 고려하지 않으면 안되므로 물이 전해되기 시작하는 최소의 옥전압은 $\Delta E = \Delta E_1 + \pi_0 + \pi_H + R_1$ 로 된다.

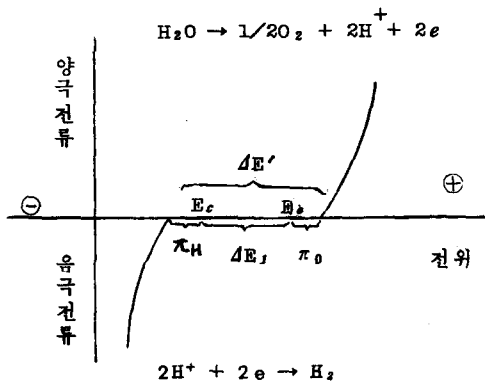


그림 7. 물을 전해할 때의 분극거동

산소 또는 수소과전압은 전극의 재질이나 표면상태에 따라 크게 좌우된다.

표 1에 수소과전압과 산소과전압을 표시하였다.

표 1. 수소 및 산소과전압 (V)

수 소	수소과전압 (1N H ₂ SO ₄)	산소과전압 (1N KOH)
P t	~0.00	0.25
A u	0.02	0.53
F e	0.08	0.25
평활 P t	0.09	0.45
A g	0.15	0.41
N i	0.21	0.06
C u	0.23	-
C d	0.48	0.43
S n	0.53	-
P b	0.64	0.31
Z n	0.70	-
H g	0.78	-

5. 2종이상의 이온이 존재하는 용액에서의 이온의 석출순위

금속의 도금은 음극반응(환원반응)에 의하여 이루어지는데 수용액중의 여러 종류의 환원되어야 할 이온 예컨대 $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, H^+(H_2O)$ 등 (H^+ 는 수용액 중의 환원반응에서는 항상 고려되지 않으면 안된다.) 이 존재할 때에는 이들의 농도가 똑같다면 표준전위가 보다 貴(+)한것부터 차례로 환원된다. 그러나 이온 농도가 다를 경우에는 Nernst의 식에 의해서 산출한 평형전위로서 비교하지 않으면 안된다.

일반적으로 이온의 농도가 10 배로 변화한다 하더라도 전위는 $\frac{0.059}{Z} V$ (Z 는 이온가), 100 배로 변화하더라도 $\frac{0.118}{Z} V$ 만

변화할 뿐이다.

그런데 $Cu^{2+}/Cu, Ni^{2+}/Ni, Zn^{2+}/Zn, Al^{3+}/Al, H^+/H_2$ 의 표준전위는 각각 $+0.34V, -0.25V, -0.76V, -1.66V, 0.00V$ 이다. 따라서 이들 이온의 음극환원(도금)은 Cu, Ni, H_2, Zn, Al 의 순서로 일어나는 것이라 생각된다.

그러나 실제의 거동은 훨씬 복잡하다. 그것은 우선 그림 8에 나타낸 바와 같이 지금 옥전압 ΔE (액저항은 무시한다)에서 전기도금이 된다면 양극전류와 전음극전류는 똑같지 않으면 안되므로 그림 8에서 $i_3 = i_1 + i_2$ 이다.

따라서 그림 8과 같은 특성을 갖는 용액에 있어서 M_2 의 석출만을 목표로 하더라도 M_2 보다도 먼저 석출하는 $M_1^{n_1+}$ 이온이 공존한다면 M_2 의 석출효율은

$$\frac{i_2}{i_1 + i_2} \times 100$$

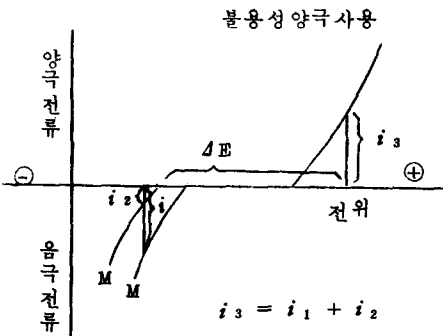


그림 8. $M_1^{n_1+}, M_2^{n_2+}$ 이온을 함유한 용액의 분극거동 (관측되는 음극분극곡선은 M_1 과 M_2 의 둘의 합)

로서 이것은 결코 100%로 되지 않는다. 그림 9와 같은 극단의 경우(예컨대 1 mole의 Cu^{2+} 와 1 mole의 Zn^{2+} 의 혼합 용액)에는 옥전압 ΔE 에서는 M_1 은 석출치 않는다. M_1 과 M_2 를 동시에 석출시키려고 옥전압을 증대해도 $M_1^{n_1+}$ 이온의 농도가 높

다면 한계전류에 이르지 못하므로 전류가 급속히 증대하기 때문에 옥전압의 대부분은 액저항에 의한 전압강하(Ri)에 소모 되든가 또는 농도 과전압으로서 소모되고 말기 때문에 음극의 전위는 M_2 의 평형전위까지는 이르지 못한다. 즉 M_1 은 석출되지 않는다.

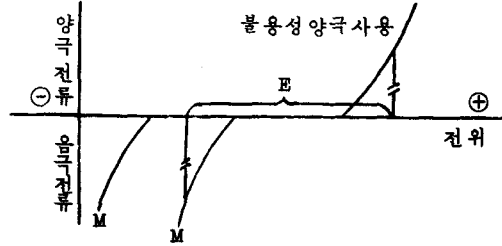


그림 9. $M_1^{n_1+}, M_2^{n_2+}$ 이온을 함유한 용액의 분극거동 (M_1 과 M_2 의 표준전위가 충분히 떨어져 있을때)

따라서 M_1 과 M_2 의 평형전위가 극단으로 떨어져 있을 때에는 M_1 과 M_2 의 동시 석출은 불가능하다. 즉 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 혼합용액으로부터 $Cu-Zn$ 의 합금도금은 할 수 없다. $Cu-Zn$ 의 합금도금을 하기 위해서는 Cu 와 Zn 의 평형전위가 같은 정도가 되도록 하는 차이온 용액을 사용하지 않으면 안된다.

6. 전기도금에 있어서의 수소발생

전기도금을 할 때 고려하지 않으면 안될 사항은 수소의 발생이다. 수소의 발생에는 4항에 적은 바와 같이 수소과전압(π_H)이 필요하게 된다. 수소는 일반적으로 $0.00V$ ($pH=0$ 의 경우)에서 발생하기 시작하지 않고 그것보다도 더 π_H 만큼 비(-)한 전위(下地금속에 따라 그 값은 다르다-표1참조)에서 발생한다(그림 10참조).

따라서 표준전위가 수소보다 비한 금속도 도금할 수 있게 된다.

특히 아연의 경우에는 그 표준전위가 $0.76V$ 로서 극히 비합에도 불구하고 아연상의

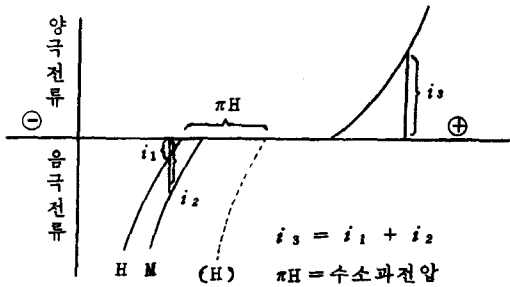


그림 10. 분극곡선과 수소과전압
(관측되는 음극분극곡선은 M과 H의 합이다)

수소과전압이 대단히 크기 때문에 산성용액 (수소가 보다 발생하기 쉽다.) 으로부터도 수소의 발생이 근소하고 효율 90% 이상으로 도금이 가능한 것이다. 그러나 알루미늄의 경우에는 그것이 더욱 더 비한 금속이므로 Al^{3+} 수용액 중으로부터는 수소만이 발생하고 알루미늄은 석출하지 않는다. 여기서 알루미늄을 석출시키려면 H^+ 가 존재하지 않는 비수용액이나 알루미늄화합물의 용융염을 사용하지 않으면 안된다.

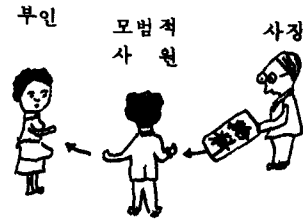
마지막으로 동을 석출에 대하여 고찰해 보기로 한다. 우선 정량적인 고찰은 뒤로 미루고 여기서는 정성적인 고찰에 그치고저 한다. 동은 수소보다도 평형전위가 $\phi (+0.34V)$ 하므로 수소를 발생치 않고 동만을 석출시킬 수 있다. 그러나 앞에서의 경우와는 달리 동 농도의 농도가 낮을 때 (예컨대 0.01 mol/l)에는 어떠한 일이 일어날 것인가를 고찰키로 한다.

이온의 농도가 낮을 때 음극분극에 의하여 어느 정도 전류가 증대되면 용액으로부터 확산에 의해서 음극에 도달하는 이온의 보급이 어렵게 되어 마침내는 도달한 이온이 곧 석출된다. 즉 전극면에 있어서의 이온의 농도는 항상 0이라는 극한의 상태로 된다 (그림 11 참조).

이 상태에 대응하는 전류가 한계전류이다.

즉 그뒤 다시 음극분극을 크게 하여도 석출하는 이온에 여유가 없으므로 전류를 더 이상 증가시킬 수는 없다. 결국 같은 전류가 계속 흐르게 된다. 또한 음극분극을 크게 하여 전류를 보다 率로 하면 새로이 수소가 발생하기 시작한다.

따라서 여기서부터 동과 수소가 동시에 석출되는 것이다. 그림 12에 이들의 거동을 나타내었는데 이것은 양극과 음극에 동을 사용하여 육전압 4B에서 동도금을



금리는 받은 그대로 부인에게

그림 11. 한계전류는 금리와 같은것.

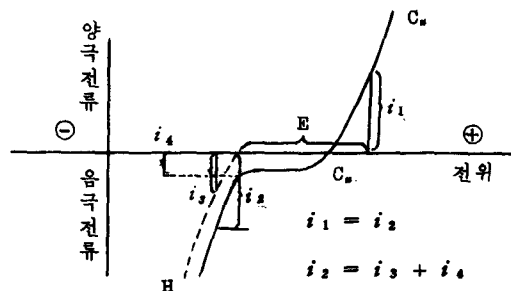


그림 12. 한계전류가 나타날때의 분극곡선

하는 경우이다 (액저항은 무시한다). i_4 는 동석출의 한계전류, i_3 를 옥전압 ΔE 에서 전해하고 있을 때의 수소발생전류라 하면 양극전류 i_1 은 전음극전류 ($i_2 =$

$i_3 + i_4$)와 같다. 그런데 이온의 농도가 높을 때에는 쉽사리 한계전류에 이르지 못한다. 이러한 사항은 고속도 도금에도 관계가 있다.