

황산크롬(Ⅲ) 착화합물 수용액으로부터의 크롬 전착반응의 전기화학적 거동

고석수 · 송진태

한양대학교 공과대학 재료공학과

Electrochemical Behaviors of Chromium Electrodeposition from Chromium (Ⅲ) Sulfate Complexes in Aqueous Solutions

Suck-Soo Koh and Jin-Tae Song

Dept. of Materials Engineering

Hanyang University

Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT

Electrochemical behaviors of chromium electrodeposition from 0.05M chromium (III) sulfate complexes in aqueous solutions using sodium formate - glycine mixtures as a complexing agent were studied.

In the cathodic current - potential curves, it is found that the initial limiting current of Cr (III) is proportional to square root of scan rate and activation energy from Arrhenius plot is obtained 3.05kcal/mol. From this results, the reaction is considered, $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$, which is controlled diffusion of Cr (III). It is also found that the chromium is deposited when the potential reaches to hydrogen evolution potential.

Effects of NaSCN as a catalyser in the electrolyte were investigated NCS⁻ anion seems to react strongly by specific absorption at the inner Helmholtz layer, so that, it is considered to suppress the electrodeposition reaction for chromium, and also it is considered multiple-ligand-bridge such as Cr (III)-NCS --- M (M; cathode).

1. 서 론

황산크롬(Ⅲ)의 착화제로 sodium formate - glycine을 사용하고 촉매제로 NaSCN을 첨가한 3가크롬 전착액에서의 Cr(Ⅲ)의 전착반응의 전기화학적 거동을 검토하여 용의 전착특성, 촉매제의 역할 및 Cr(Ⅲ)의 환원과정등을 규명하는데 본 연구의 목표를 두었다.

2. 실험 방법

2-1 실험장치

전류-전위의 측정은 미국 EG & G Princeton Applied Research사의 Model 173 potentiostat/galvanostat 및 Model 175 universal programmer를 전해 cell에 연결시켜 일본 National사의 Vp-64 X-Y-T recorder로 측정하였다.

전하량은 EG & G사의 Model 179 digital coulometer로 측정하였고 differential pulse polarogram의 측정에는 역시 동사의 polarograph를 사용하였다. 전해용 cell은 양극액과 음극액이 분리되도록 Du Pont사의 Nafion 417 양이온 교환막을 설치한 pyrex계 H형 cell을 사용하였다. 전극 구성은 3극계이며 작용 전극은 백금선 ($\phi 1\text{ mm} \times \ell 10\text{ mm}$) 전극을, 상대전극은 백금망 전극을 그리고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였으며 실험중 외부 충격이나 비정상 전류에 의한 방해 요인을 제거하기 위하여 기준전극과 상대전극 사이에 noise filter를 설치하였다. 이들 장치의 개략도를 Fig.4에 나타내었다.

2 - 2 전해액

본 실험에 사용한 전해액의 표준 성분 조성은 Table 1에 표시한 것과 같으며 전해액의 조제방법은 전보¹⁾의 전착용 조제방법에 준하였고 전해액의 조제에 사용한 모든 시약은 1급 내지 특급 시약을 사용하였다. 측정액은 각 실험마다 pH 3.4로 조정 한 후 사용하였고 측정온도는 45°C로 유지시키고

Table 1. Bath Composition

Composition	Standard bath	Remarks*
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0.05 M	
H_3BO_3	1 M	
K_2SO_4	0.7 M	
Na_2SO_4	0.5 M	
HCOONa	0.2 M	0.1 ~ 0.2 M
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.2 M	0.1 ~ 0.2 M
NaSCN	0.001 M	
H_2SO_4	8~9 ml	
pH	3.4	

* used for experiment

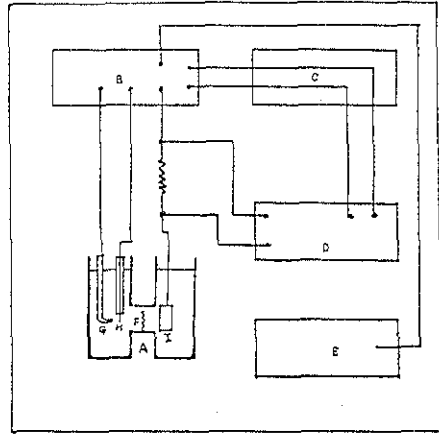


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus

- A: cell
- B: Potentiostat
- C: function generator
- D: X-Y-t recorder
- E: computer system
- F: cation exchange membrane
- G: reference electrode
- H: working electrode
- I: counter electrode

측정액중의 용존산소를 제거하기 위해서 알콘 가스를 충분히 통기하였다.

2 - 3 전극의 전처리

작용전극으로 사용한 백금전극은 측정시마다 10% 염산에 침지하였다가 수세 건조시킨 후 가열하고 활성알루미나 분말로 연마한 후 다시 10% 염산용액에 침지해 두었다가 증류수로 세척하고 Cr(III)이온이 함유되지 않은 blank 전해액을 사용하여 +1.5V ~ -1.5V 범위에서 pulse로 전해처리 하여 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1 착화제 농도에 따른 전위-전류 곡선

0.05 M 황산크롬(III) 수용액에 착화제로 sodium formate-glycine을 첨가하고 숙성처리 및 약전해한 전착용액중에서 전착성이 양호하다고 판단되었던

0.2M sodium formate-0.2 M glycine 표준전착 용과 이 보다 농도가 낮은 0.1 M sodium formate-0.1 M glycine 첨가용의 전류-전위 곡선을 백금을 사용하여 전위주사속도 100mv/s로 측정하여 그 결과를 Fig.2에 나타내었다.

Cr(III)이 첨가되지 않은 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine 용액인 blank는 -0.9V vs SCE로부터 수소발생이 시작되었으나 0.1 M sodium formate-0.1 M glycine인 경우는 약 -0.38V에서 Cr(III)의 환원전류가 흐르기 시작하였으며 -0.65 V에서 부터 -0.8 V 범위에서 한계전류가 나타났다가 -0.8V에서 다시 전류의 증가를 나타내었다. 그러나 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine 용액에서는 0.1 M sodium formate-0.1 M glycine 용액보다 약 0.1 V 정도 낮은 전위 쪽으로 이동한 -0.46 V에서 부터 Cr(III)의 환원전류가 흐르기 시작하였으며 -0.8V에서 -1.0V 사이에서 한계전류가 나타났고 더욱 낮은 전위에서는 전류가 급속히 증가하였다. 즉 착화제 농도의 증가에 따라 음분극폭선이 낮은 전위쪽으로 이동한 이유는 착화제 농도의

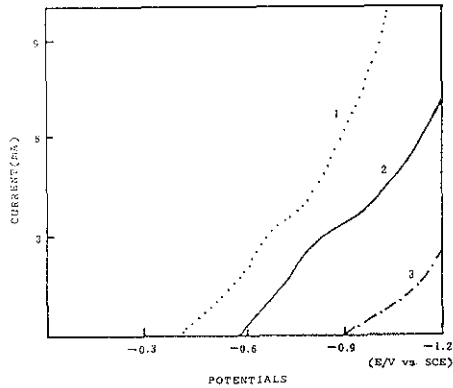


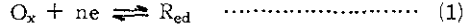
Fig. 2 Cathodic polarization curves for various amounts of complexes (bath condition: pH3.4, temp. 47 °C)

1. 0.1M sodium formate-0.1M glycine, 0.05M Cr(III)
2. 0.2M sodium formate-0.2M glycine, 0.05M Cr(III)
3. 0.2M sodium formate-0.2M glycine

증가로 인한 안정된 Cr(III) 착화물의 형성으로 핵사아쿠오크롬(III)이온 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 의 농도가 감소되었기 때문이라고 생각된다.

3-2 전위 주사속도의 영향

0.05 M 황산크롬(III) 수용액 전해액에 각각 0.1 M sodium formate-0.1 M glycine 및 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine을 첨가하여 착화시킨 전착욕에 대하여 전위 주사속도 변화에 따른 전류-전위 곡선을 측정하였으며 0.2M의 결과를 Fig.3에 나타내었다. 전위 주사속도 증가에 따라 일반적인 경향과 같이 전류의 증가가 나타났으며 0.1 M sodium formate-0.1 M glycine 및 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine 첨가 용액에서는 후자 쪽의 전위가 보다 negative한 전위 쪽으로 shift 되었다.



인 전극반응이 가역계 또는 비가역계이던 간에 확산이 율속하는 반응에서 전류와 전위주사속도와의 관계는 다음 식으로 주어진다.^{2~4)}

$$(i_p)_{rev} = 0.4463 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} A C_{ox}^* (D_{ox} \nu / RT)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

또는

$$(i_p)_{irrev} = 0.4958 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} A C_{ox}^* (\alpha n_a D_{ox} \nu / RT)^{1/2} = 1.1109 (\alpha n_a)^{1/2} (i_p)_{rev} \dots\dots\dots (3)$$

이 된다.

여기서

- O_x : 산화상태
- R_{ed} : 환원상태
- $(i_p)_{rev}$: 가역계의 peak 전류
- $(i_p)_{irrev}$: 비가역계의 peak 전류

- Cox* : O_x의 bulk 농도(mol/l)
- Dox : O_x의 확산계수(cm²/s)
- A : 전극표면적(cm²)
- v : 전위 주사속도(V/S)
- F : Faraday 상수
- R : 기체 상수
- T : 절대온도
- α : 이동계수
- n_a : 율속과정에서 수수되는 전자수

식(2) 및 (3) 어느것이나

$$(\partial i_p / \partial v^{1/2}) = \text{const} \dots\dots\dots (4)$$

의 관계가 성립되므로 확산 율속단계에서는 i_p가 v^{1/2}에 비례하여야 한다.

Fig.4는 한계전류와 전위 주사속도의 제곱근 사이의 관계를 나타낸 것이다.

Fig.4는 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine 첨가액의 경우이며 -0.9 V vs SCE에서의 전류를 한계전류로 그린 그림이다. Fig.4에서 보듯이와 같이 전위 주사속도의 제곱근과 확산전류는 매우 좋은 직선관계를 나타내었다. 이 결과를 위의 이론에 적용하면 이들 전위에서의 Cr(III)의 환원반응은 확산이 율속하는 반응이라 볼수 있다. 이와 같은 사실을 확인 하기 위하여 한계전류에 대한 온도 및 농도의 영향도 아울러 검토하였다.

3 - 3 한계전류에 대한 온도의 영향

Cr(III)의 환원 한계전류에 대한 온도의 영향을 검토하였고, 다음 Arrhenius 식으로부터 반응의 활성화 에너지를 구하였다.

$$k = A e^{-E_a / RT} \dots\dots\dots (5)$$

여기서

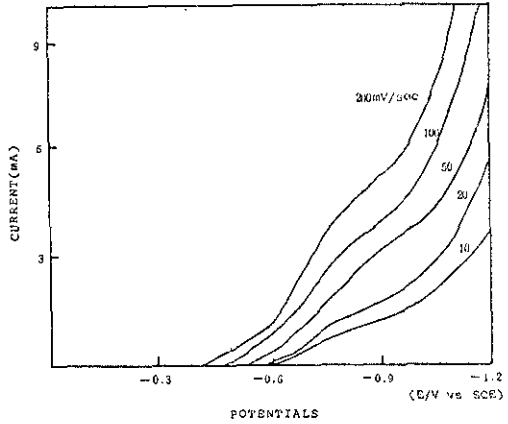


Fig. 3 Cathodic polarization curves for various scan rate of Cr(III)-Complexes using 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexant. (bath condition : pH3.4, temp. 47 °C)

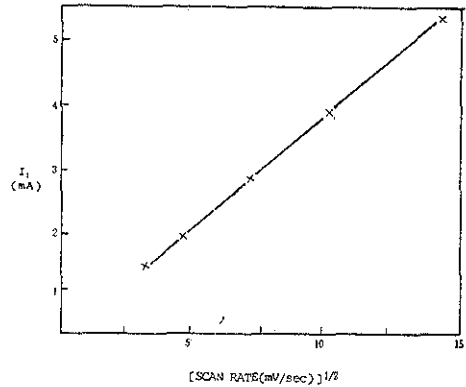


Fig. 4 Relation between limiting current vs root of scan rate at -0.9V vs SCE of Cr(III)-complexes using 0.2M sodium formate-0.2 M glycine complexant.

- k : 속도상수
- A : frequency factor
- E_a : 활성화 에너지

이다.

전기화학 반응속도는 전류에 비례하므로 다음 식이 성립한다.

$$k \propto i_l \dots\dots\dots (6)$$

따라서 Arrhenius 식으로부터 한계전류의 대수와 절대온도의 역수의 관계로 나타난 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 계산할 수 있다.

우선 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine을 첨가한 0.05 M Cr(III)의 완전 조제된 전착욕에 대하여 온도변화에 따른 전류-전위 곡선을 Fig.5에 나타내었다. 35°C 이하와 55°C 이상에서는 크롬의 석출상태가 매우 불량하였으므로 측정온도범위는 35~55°C를 택하였다. 온도 상승에 따라 전류의 증가를 보였는데 -0.9 V vs SCE인 한계전류의 대수와 절대온도의 역수 관계를 plot 한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다.

Fig.6과 같이 $\log i_l$ 과 $1/T$ 은 직선적인 관계를 가졌으며 이 직선의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지는 3.05 kcal/mole 이었다.

일반적으로 전기화학적 반응이 확산에 지배되는 율속반응인 경우 활성화 에너지는 약 5 kcal/mole 이하로 알려져 있다. 본 실험에서 얻어진 활성화 에

너지 3.05 kcal/mole 로 부터 Cr 전착과정이 Cr (III)의 자기확산에 의해 지배된다고 해석할 수 있다. 따라서 -0.9 V vs SCE 근방에서 일어나는 환원반응은 Cr(III)의 확산이 율속인 반응이라 추정할 수 있다.

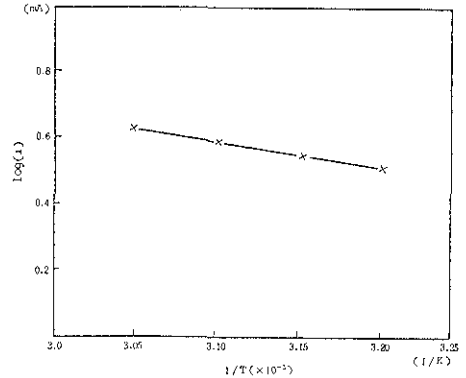


Fig. 6 Relation between limiting current vs temperature at -0.9V vs SCE of Cr(III)-complexes using 0.2 M sodium formate -0.2 M glycine complexant.

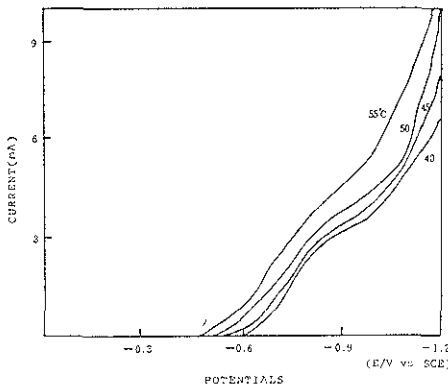


Fig. 5 Cathodic polarization curves for various temperature at 50 mV/SCE scan rate of Cr (III)-complexes using 0.2 M sodium formate -0.2 M glycine complexant. (bath condition: pH 3.4; temp. 47°C)

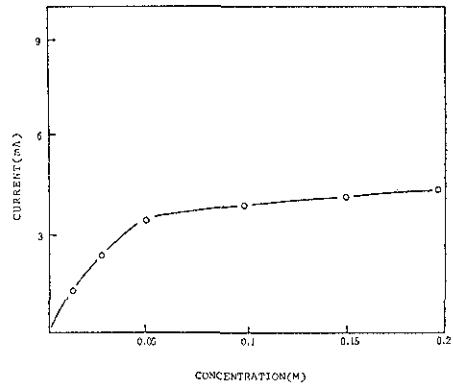


Fig. 7 Relation between limiting current and concentration of Cr (III) at -0.9V vs SCE of standard bath using 0.2 M sodium formate -0.2 M glycine complexant. (bath condition: pH 3.4, temp. 47°C)

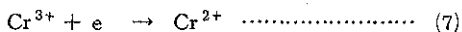
3 - 4 Cr (III) 농도의 영향

착화제로 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine을 첨가한 전착욕에서 Cr(III)의 농도변화와 한계 전류가 나타난 -0.9V vs SCE 전위에서의 한계전류와를 plot 한 결과를 Fig.7에 나타내었다. 이때의 전착액의 상태는 속성처리 및 약전해를 행한 것이다.

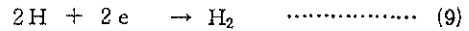
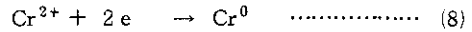
지금까지 전해에 사용하였던 전착욕의 Cr(III) 농도는 0.05 M이었는데 Cr(III) 농도 변화에 따른 한계전류를 나타낸 Fig.7를 보면 0.05 M Cr(III) 농도까지는 한계전류가 농도 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이는 농도 의존성을 나타내었다. 그후 부터는 농도 증가에 따라 거의 일정한 전류의 값을 나타내었다. 이 결과로 부터 0.2M sodium formate-0.2 M glycine을 첨가한 욕조성으로 전착시킬 때 최소한 0.05 M Cr(III) 이상의 농도가 필요할 것으로 예상되므로 본 연구에 사용한 0.05 M Cr(III) 농도의 전착욕은 이 조건을 충족시켜 주고 있다고 생각된다. 또한 -0.9 V vs SCE 범위에서의 한계전류는 Cr(III) 0~0.05 M 농도에 의존하였다.

이상의 결과는 -0.9 V vs SCE에서의 값이므로 한계전류가 생기기 전의 -0.8 V vs SCE에 고정시켜 정전위 전해를 하여 백금전극면에 크롬이 석출되는가를 검토하였는데 이 전위에서는 크롬은 전혀 석출되지 않았다. 그러나 전위를 수소의 발생이 일어나는 -1.0 V vs SCE보다 더 낮은 쪽으로 고정시켜 정전위 전해를 한 결과는 크롬의 석출이 관찰되었다.

이들 결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 즉 한계전류가 나타나는 전위에서는 다음과 같은 반응



이 일어나며 이 반응이 확산속이 되며 Cr(III)의 농도가 0.05 M 이상이 되면 Cr(III)의 농도에 거의 의존하지 않은 포화된 상태로 되는 것이라 추정되었으며, 전위가 -1.0V vs SCE 보다 더 낮은 쪽으로 이행되면 다음 두 반응



에 따라 두 반응이 경쟁적으로 일어나서 크롬전착의 전류효율은 낮게 되는 것이라 생각되었다.

이 경쟁반응에서의 수소 발생반응으로 식(8)의 크롬 전착거동의 전류-전위 곡선이 잘 확인될 수 없었던 것이라 추정된다.

3 - 5 NaSCN 첨가 및 약전해의 영향

0.2 M sodium formate-0.2 M glycine을 착화제로 첨가한 0.05 M 황산크롬(III) 수용액 전착욕의 조제에 있어 45 °C에서 24시간 속성처리를 행한 후 NaSCN의 첨가 및 약전해의 실시는 전보에서 검토한 바와 같이 광택크롬의 전착에 필요하다는 것을 알았다.

따라서 속성처리만을 행한 전해액과 여기에 Na-SCN을 첨가한 전해액 및 속성처리→NaSCN 첨가욕을 약전해한 전착욕의 NaSCN의 영향 및 약전해의 영향을 검토하기 위하여 이들의 전류-전위 곡선을 측정하여 그 결과를 Fig.8에 나타내었다. 전착액의 조제시 45 °C에서 24시간 속성처리만을 행한 음분극곡선은 Fig.8의 (1)에 나타낸 바와 같이 높은 음극전위에서 부터 전류가 흐르기 시작하였다. 그러나 이 속성처리를 행한 전해액에 1×10^{-3} M NaSCN을 첨가한 전해액은 Fig.8의 (2)와 같이 (1)의 곡선보다 상당히 더 negative 쪽의 전위로 이동하였으며, 이 전해액에 전류밀도 $0.25 A/dm^2$ 로

약전해하여 2 Ah/l의 전기를 흘린 전착욕의 전류-전위 곡선은 (3)의 곡선과 같았다. NaSCN을 첨가한 것과 그다지 큰 변화는 없이 약간 negative

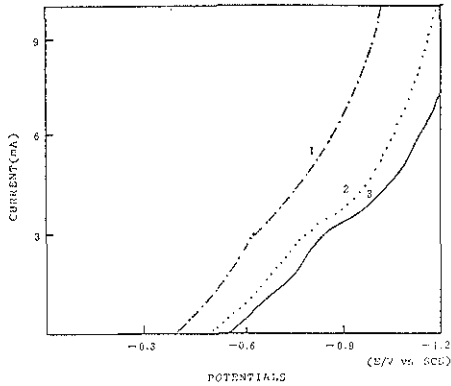


Fig. 8 Cathodic polarization curves of Cr (III) - complexes using 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexant. (bath condition: pH 3.4, temp. 47 °C)
 1. aging for 24 hrs
 2. 1+added 0.001 M NaSCN
 3. 1+2+low current electrolysis

한 전위쪽으로 이동되었다.

이러한 현상은 수은 적하전극을 사용하여 differential pulse polarogram을 그렸더니 뚜렷하게 나타났다. 그 결과를 Fig.9에 표시하였다. 즉 초기 전위 -0.640 V vs SCE로 부터 -0.820 V까지 주사시켰더니 NaSCN 무첨가 용액에서의 Cr(III)의 환원 peak 전위가 -0.728 V에서 나타났으며 Cr(III)의 농도는 1.094 ppm 으로 기록되었으나, 이 용액에 NaSCN을 Cr(III)의 mole 수에 대해 2/100 첨가했을 때에는 peak 전위가 -0.764 V로 이동하였으며 전류도 약 반으로 줄고 Cr(III)의 검출 농도도 490.5 ppb로 약 반으로 줄어들었다.

한편 NaSCN 첨가욕을 약전해 해서 얻은 polarogram은 NaSCN 첨가욕과 거의 비슷하였다.

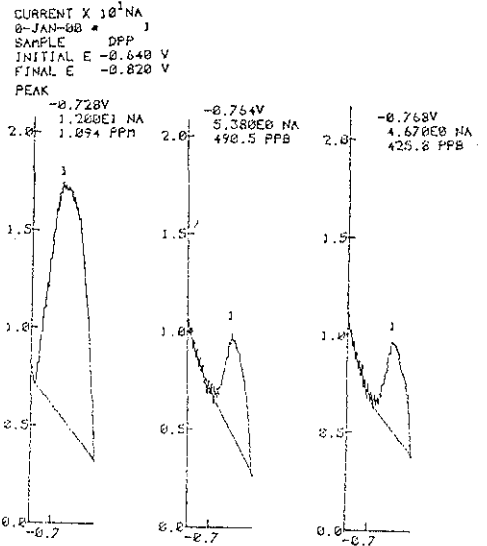
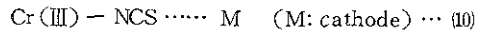


Fig. 9 Polarogram of Cr (III) - complexes
 1. without NaSCN
 2. with NaSCN
 3. with NaSCN and low current electrolysis

이들 결과로 부터 NaSCN이 첨가되면 음극표면인 내부 Helmholtz 면에 NCS⁻ 음이온이 강하게 특이흡착⁵⁾ 하므로서 전극반응 면적을 작게 함과 동시에 Cr(III)-NCS 착체와 음극표면간에 식(10)과 같은 multiple-ligand-bridge를 형성하기 때문이라 생각되었다.



4. 결 론

Sodium formate-glycine을 착화제로 첨가한 0.05 M 황산크롬(III) 수용액 전착액을 사용하여 크롬전착반응의 전기화학적 거동을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 0.2 M sodium formate-0.2 M glycine 첨가액의 분극곡선은 0.1 M sodium formate-0.1 M glycine 용액에 비하여 더 낮은 전위쪽으로 이동하였다. 이는 Cr(Ⅲ)-sodium formate-glycine 착화물이 보다 안정되어 Cr(Ⅲ)의 농도가 감소하였기 때문으로 생각되었다.

2. Cr(Ⅲ)-sodium formate-glycine 착화물 용액의 Cr(Ⅲ)의 한계전류는 전위 주사속도의 제곱근에 비례하였고, 이 한계전류의 대수와 온도의 역수관계로부터 3.05 kcal/mol의 활성화 에너지를 구하였다. 이 결과로부터 이 반응의 유효과정은 Cr(Ⅲ)의 환산이 지배되는 $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$ 인 반응이라 추정하였다.

3. 상기 한계전류가 생길 전위에서 정전위 전해시 크롬은 석출되지 않았으며, 수소발생 전위에 도달할 때 비로서 크롬이 석출되는 것으로 보아 한계전류가 생기기 전의 전위에서는 $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$ 인 1전자 반응이 진행되어 Cr^{2+} 이온이 생성되고, 더 낮은 전위인 수소발생 전위에 도달하면 $Cr^{2+} + 2e \rightarrow Cr^0$ 및 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 의 두 반응이 경쟁적으로 일어나 크롬이 석출되며 이로 인하여 전류효율은 낮게 된다고 생각되었다.

4. NaSCN을 Cr(Ⅲ)의 농도에 대한 몰비로 0.02 첨가한 용액에서는 한계전류가 생길 전위에서 전류가 약 1/2로 감소하였고 Cr(Ⅲ)의 침출농도도 약 1/2로 감소하였다. 이와같은 거동은 내부 Helmholtz 면에 NCS^- 음이온이 강하게 특이흡착하므로서 전극반응 면적을 작게 함과 동시에 Cr(Ⅲ)- $NCS^- \cdots M(M: cathode)$ 과 같은 multiple-ligand-bridge를 형성하기 때문이라 생각되었다.

참 고 문 헌

1. 고석수·송진태, 금속표면처리 **21**, 149, (1988)
2. Takamura, T., Denki Kagaku, **39**, 445 (1971).
3. Nicholson, R.S., & Shain I., Anal. Chem., **36**, 706, (1964).
4. Kuta, I., & Yeager, E., "Techniques of Electrochemistry", Vol.1, p.198, E. Yeager and A.J. Salkind, Ed., Wiley-Interscience, (1972).
5. Bockris, J.O'M., & Reddy, A.K.N., "Modern Electrochemistry", p.720, Plenum press, (1977).