

A.C. 임피던스 측정에 의한 아연의 전착기구에 관한 고찰 Studies on Electrodeposition Mechanism of Zinc By A.C. Impedance Measurement

안덕수*, 예길촌
*동부제강(주), 기술연구소
영남대학교, 금속공학과

Abstract: To attest zinc electrodeposition mechanism, electric circuit models for zinc electro reaction on Pt electrode are analyzed from the a.c. impedance data.

Electrochemical reactions of zinc deposition are composed of the three electrochemical reactions on the cathode layer and of the induced electrode layers.

1. 서 론

전기도금에서 아연은 비한 금속이지만 전류효율이 높고 Zn-Fe, Zn-Ni 및 Zn-Co 등 아연계 합금도금에서 Fe, Ni 및 Co 보다 아연이 우선적으로 전착되는 특이한 현상이 존재한다. 이러한 특이 현상을 설명할 수 있는 전착기구를 안⁽¹⁾ 등이 3 개의 전기화학반응이 아연(수)산화물층에 생성된 유도전극면과 음극면에서 일어남을 발표한 바 있다. 본 연구에서는 임피던스를 측정하여 실험값에 근접한 전기회로를 찾아냄으로 인하여 아연의 전착기구를 검정하고자 하였다. 확산반응을 나타내는 전기회로의 임피던스⁽²⁾ 값을 Warburg함수가 아닌 새로운 함수를 유도해 적용함으로 보다 정도가 높은 해석을 할 수 있었고 아연의 전착반응이 3개의 전극반응에 의해 일어남을 검정하였다.

2. 실험방법

아연전착은 실험은 1 M 황산아연, 25 °C 수용액에서 실시하였다. 임피던스 측정은 Zahner-IM6 사용하였고, 백금 전극면에서 발생하는 임피던스를 측정하였다.

확산반응회로의 임피던스 함수는

$$D(S, R, C) = \frac{R}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\sqrt{SRC}} \right)^2} \right)$$

표기된다. 여기서 $S = 2\pi jHz$ 이다. SRC 값이 아주 작은 경우에는 Warburg 임피던스 값과 일치한다.

적정 회로모델은 임피던스 측정값과 전기회로 모델에 의한 계산 값의 차의 절대치를 적분한 값을 비교하여 그 차이가 가장 작은 것을 적용하였다.

3. 결과 요약

전극면의 임피던스 값을 근사적으로 잘 일치하는 전기회로는 $R - (C | (R-D) - C | (R-O) - C | (R-Q)) | ((R-C) | (R-O))$ 로 표시되었다. 여기서 전기화학반응에 의한 임피던스 요소 D, O 및 Q 는 각각 확산반응 Nernst 및 Constant Phase 임피던스를 나타낸다. 아연이온이 환원되는 과정에서 전해반응에 의해 아연(수)산화물로 변화되고 이 산화물층에는 \mp 유도전극면들이 형성되고 $-$ 유도전극면에서는 물과 아연이온이 아연(수)산화물과 수소가스로 변화되며, $+$ 유도전극면에서는 수소가 수소이온으로 산화되는 반응이, 그리고 음극계면에서는 수소이온과 아연산화물이 환원되는 반응, 즉 하나의 아연 전해반응은 3 개의 전기화학 반응의 조합에 의해 일어나는 것으로 판단할 수 있었다.

참고문헌:

- 1) Duk-Soo Ahn and Gi-Con Ye, J. Kor. Inst. Met. & Meter. Volume 42, No.11 (2004)
- 2) Juan Bisquert and Albert Compte, J. Electroanal. Chemistry, 499 (2001) p112~120