

<技術講座>

알기쉬운 電氣化學

편 집 부

11. 電極電位는 電氣鍍金의 難易에 어떤 關係가 있는가?

앞에 5節에서 유도한 바와같이 金屬과 溶液과의 接觸에 있어서는 Nernst의 式으로 表示되는 關係가 있는 것을 알았다.

$$E = E_0 - \frac{RT}{ZF} \ln C \quad (1)$$

(C는 正確하게는 活量 a 이어야 한다)

이 式 中에서 E_0 는 金屬自身이 갖는 이온되기 쉬운 다시 말하면 이온化傾向에 依하여 決定되는 固有의 값이다. 만약에 金屬을 同一濃度의 金屬鹽을 含有하는 溶液, 예를들어 1 mol 溶液中에 浸漬하여 電極電位를 測定하면 이것은 直接 E_0 의 값과 比較될 수 있다.

山의 높이를 測定하려면 海面의 位置를 標準으로 하는 것과 마찬가지로 電極電位를 測定하려면 어떠한 標準이 必要하다. 海面의 높이는 世界共通이므로 그를 標準으로 採用하게 되면 普遍性이 있으나 電極電位를 測定할 때의 普遍性은 무엇일까?

전부히 많은 議論이 있었고 지금까지 계속되고 있으나 世界 어디에서든지 容易하게 구입할 수 있는 水素를 基準으로 하였다. 이 基準에 의한 方法을 水素基準이라 하며 흔히 E_h 라는 記號로 表示한다(Fig. 1). 이 定義에 依한 電極은 標準水素電極(NHE)라 하고 다음과

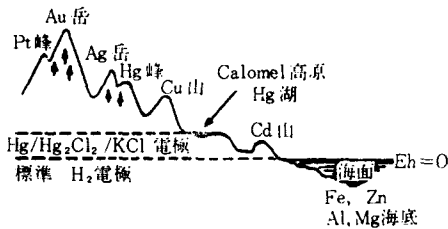


Fig. 1 여러가지 金屬의 標準電位를 定하는 方法

같은 구성을 하고 있다.

Table 1에 標準水素電極을 基點으로 해서 測定한 各種金極의 E_0 의 값을 表示한다. NHE 基準에서 가장 프러스(+)로서 큰 金屬은 Au 이고 이것보다 높은 電位를 나타내는 金屬은 없다. Au, Ag, Pt 등 프러스(+)의 높은 電位를 가진 것을 貴金屬라고 한다.

山이 내려갈수록 金屬은 反應性이 많아지며 녹슬기 쉽다. Fe, Zn은 海面 밑에 있고 Al, Mg 등은 그밑에 있으며 아주 깊은 海底에 있는 것은 Li이다.

그러나 실제로 電極電位를 測定할 때는 어떠한가? 海面에 아주 가까이 있는 山높이는 즉시 測定할 수 있으나 바다에서 아주 먼 山의 높이는 直接 測定하기가 어렵다. 그때는 이미 높이가 알려진 地點을 基點으로

Table 1 金屬의 標準電極電位

反 應	E_0h
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3.045
$K^+ + e \rightarrow K$	-2.925
$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	-2.95
$Cs^+ + e \rightarrow Cs$	-2.923
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2.866
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2.714
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2.363
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1.662
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1.180
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0.7628
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	-0.744
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.4402
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0.4029
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0.277
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0.126
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	-0.337
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	+0.521
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	+0.7991
$Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd$	+0.987
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	+1.50

H_2 gas · 1 atm · Pt 極/HCl(約 1.1 mol)

하여 山의 높이를 測定하는 方法이 있다. 電極電位에 도 이와같은 것이 있다.

이미 電位가 알려져 있는 것, Fig 1에서는 calomel 高原이라 記載하였는데 calomel을 基準으로 하여 山의 높이를 測定한다. 이 calomel은 역시 普遍的이어야 한다. 그것은 世界 어디에서든지 구입할 수 있으며 누가 만들어도 똑같은 높이(電位)가 되어야 한다.

이 calomel은 이것들의 條件을 滿足하고 있다. calomel 電極은 Fig. 2와 같은 構造를 가지고 있다. 海面에서의 높이 卽 水素電極과의 差는 精密하게 測定되어 있고 다음과 같은 數値를 가지고 있다.

KCl이 飽和溶液 일때 (SCE라 略한다)
 $E_{SCE} = +0.2490 - 0.00065(t - 20)$ t: 溫度

KCl이 1 N 溶液일 때 (NCE라 略한다)

$E_{NCE} = +0.2822 + 0.00065(t - 25)$

實際로 測定할 때는 전부라고 할수있을 정도로 calomel 電極을 基準으로 測定하고 있다. 最近 水銀에 의한 汚染이 世界的 問題로 되어가고 있으므로 이 calomel 電極도 今後문제가 될 것이 염려된다.

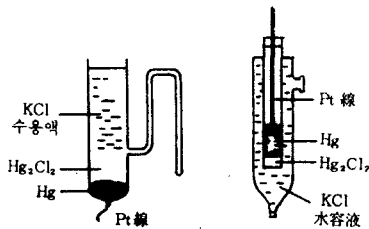


Fig. 2 電極의 構造(左·舊型, 右·最新型)

Table. 2 照 合 電 極

名 稱	構 成	電位V(25°C)
銀·鹽化銀電極	Ag/AgCl/HCl	+0.2224
黃酸水銀電極	Hg/Hg ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄	+0.6758
酸化水銀電極	Hg/HgO/Ba(OH) ₂	+0.1462
臭化銀電極	Ag/AgBr/HBr	+0.0713
鹽化카드뮴電極(非水用)	Cd/CdCl ₂ /KCl (HCONH ₂)	-0.609 (HCONH ₂)

照合電極으로 使用되고 있는 것은 이밖에 Table. 2에 表示할 것 같은 것이 있다. 각각 特長이 있어 使用하는 系에 따라서는 반드시 이것들을 使用하지 않으면 안될때가 있다.

예를들어 黃酸系電解浴中에서 알루미늄을 陽極酸化할 때의 電極電位를 測定하는데 있어서 calomel 電極을 使用하면 Cl⁻이온이 들어와서 pit를 일으키므로 黃

酸水銀電極을 使用하지 않으면 안된다. 그러므로 電極電位의 表現에는 반드시 무엇을 基準으로 해서 測定하였는가를 나타내고 또 수치로서 明記해야 하는 것이다. 가끔 이것이 불분명하기 때문에 不必要한 混亂이 일어나게 되는데, 注意할 일이다.

지금까지 말한 方法에 依하여 金屬의 이온化 傾向을 測定하였다. 이 수치가 金屬의 電析의 難易에 어떻게 關係하는지 다시 또 Nernst의 式에 되돌아가 보자.

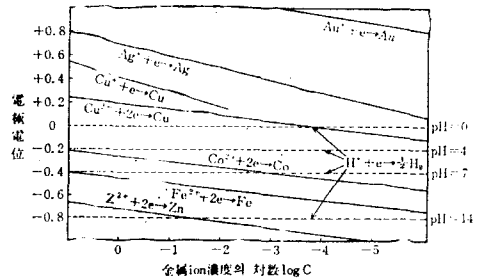


Fig. 3 電極電位와 이온濃度와의 관계 (Nernst의 式)

橫軸에 金屬이온의 濃度를 잡고 縱軸에 電極電位를 잡아서 여러가지 金屬의 電位를 比較해 보면 Fig.3 같이 된다. 이 그림 中에서 $H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2$ 는 水素發生反應이고 물을 電解液에 使用할 때는 반드시 있는 反應이다.

cathode에서는 모두 이 水素發生의 電位보다 프러스(+)反應은 水素發生보다 먼저 일어난다, 즉 水素는 發生하지 않는다' 그림중의 Cu, Ag, Au 등은 普通은 이 領域에 있다. 그러나 가령 Cu의 境遇 그 濃度가 極히 작게 되면 水素發生의 電位以下로도 될수 있다. 이런 境遇 cathode에서는 Cu가 析出하지 않고 水素가 發生하게 된다. 그러므로 cathode에서 水素의 發生을 억압하려면 金屬이온 濃度를 높이는 것이 제일이다. 또 水素發生의 線은 溶液의 pH에 依해서 上下로 이동하므로 pH를 높이면 이 線은 아래로 내려가서 그만큼 金屬의 析出에는 有利해지는 것도 알 수 있다.

이상과 같은 考察은 電極의 反應에 있어서 平衡論의 高찰방법이라 하고 어떤 現象을 논의할 때의 第一段階이지만 이것으로 完전하다고 생각하는 것은 속단이다, 더 고려하여야 할 點이 있으므로 그것을 지금부터 說明하겠다.

12. 電極에서 일어나는 反應의 進行方法과 그 速度

Fig. 3에서 考察할 수 있는 것은 말하자면 어떤 주

어진 條件에서 目的하는 반응이 일어날 수 있나 어떤가 (예를들면 CuSO_4 濃도가 0.001mol 이고 pH 3 일 때 Cu 의 析出이 일어나는가) 라는 可能性을 表示하고 있을 따름이다. 가령 이런 條件이 滿足되었다 하여도 Cu 의 析出이 계속해서 일어나기 위해서는 外部에서 恒상 電流가 供給되어야 하며 또 溶液中에서는 主溶液에서 界面을 向하여 Cu^{2+} 이온이 역시 계속하여 供給되어야 한다.

이런 問題를 取扱하려면 反應速度論, 物質移動論과 같은 어려운 理論이 必要하다. 이것을 平易하게 說明 하겠다.

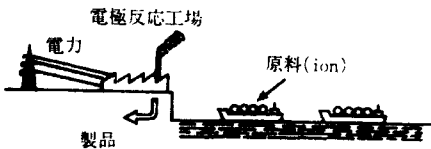


Fig. 4 電極反應에 있어서의 물질 및 Energy 의 이동

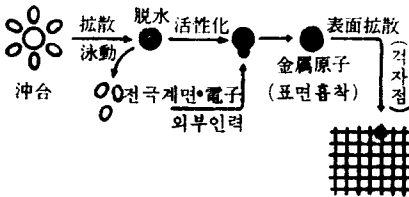


Fig. 5 電極反應의 素過程

Fig. 4에서 電極反應이라 함은 이온의 바다결에 위치한 臨海工場의 機能을 가지고 있어 陸地로부터 電力의 供給을 받고 바다로부터 原料의 이온을 받아서 이것을 製品化하여 搬出하는 것과 같다. 電力의 供給없이는 工場이 움직이지 않는 것은 勿論이고 바다에서의 原料 이온의 供給이 순조롭지 못하면 역시 工場의 機能은 停止한다. 거기다 製品의 運搬과 폐기물 등도 순조로이 處理되지 않으면 正常적인 機能은 發揮하지 못한다. 그래서 이것들 電力과 物質의 收支를 잘 맞추는 것이 重要하다.

그 과정을 整理해 보면 Fig. 5와 같다.

金屬이온은 앞에서 말한 것 같이 모두 水和되어 있고 이 水和이온이 臨海工場까지 運搬되려면 溶液中을 濃度差의 驅動力에 의해 이동(擴散)하든지 또는 電位差의 驅動力에 의한 이동이 必要하다. 이 이온은 電極界面에서 그 包裝을 벗고 알몸으로 되어 反應하기 쉬운 상태로 된다. 여기서 外部에서 供給된 電力(전자)에 依하여 原子狀의 金屬으로 加工된다. 그러나 原子狀의 金屬은 말하자면 氣體같은 것이기 때문에 우리가 日常 보고있는 金屬과는 다르다. 이것은 電極의 表面

을 適當히 움직여서 結局 金屬의 結晶으로 된 格子點에 落着한다. 이러한 過程을 거쳐서 처음의 이온으로부터 金屬이 된다. 이 過程中 어떤 것이든지 하나만 스트라이크를 일으키면 工場의 生産은 停止되고 反應은 進行되지 않는다. 이 工場을 잘 運營하기 위하여 各過程을 分析해 보겠다.

12-1 擴散過程

擴散 또는 泳動의 過程은 다음과 같은 式에 依한다.

$$i = -zFD \frac{\partial C}{\partial X} \quad (\text{擴散}) \quad (2)$$

D: 擴散定數 C: 濃度

$$i = -zFU \frac{\partial E}{\partial X} \quad (\text{泳動}) \quad (3)$$

U: 이온의 易動度 E: 電位差

어느 境遇에도 濃度 勾配 또는 電位 勾配에 比例하여 電流가 흐른다. 즉 이온이 供給되는 것이다. 따라서 첫째 必要한 條件은 溶液中에 濃度 勾配 또는 電位 勾配가 생기는 것이고 그 勾配가 클수록 多量의 이온(原料)이 供給된다.

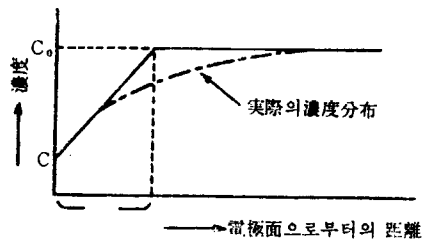


Fig. 6 Nernst의 近似法

Nernst는 濃度 勾配에 對해서 Fig. 6과 같은 近似방법을 생각하였다. 電極近傍에 擴散層의 두께 δ 라는 領域을 생각하여 그 中에서 濃度 勾配는 直線이라 假定한다. 그러면 (2)式은 다음과 같이 간단히 된다.

$$i = zFD \frac{C_0 - C}{\delta} \quad (4)$$

이 式으로부터 原料이온의 供給을 增加하려면 C_0 를 크게 하든지 C를 작게 하든지 또는 δ 를 작게 하는 方法으로서 된다. C_0 를 크게 하려면 溶液中의 이온濃度を 크게 하면 된다. C를 작게 하려면 電極界面에서의 消費를 순조로히 하여 滯貨를 없애면 되고 극한의 경우는 0으로 하면 된다. 그러나 그 以上은 작게 되지 않는다.

그러면 δ 를 작게 하려면 어떻게 하면 좋을까? 流體力學에 依하면 溶液을 잘 저어주면 δ 는 1/100 程度로 작게된다고 한다.

그밖에 溫度를 높이면 δ 의 減少에 效果가 있는 同時

에 D도 크게 된다. 電極反應에 있어서에 교반의 效果가 얼마나 큰지 알 수가 있다.

한편 (3)式的 泳動에 對해서는 稀은 용액의 경우는 電位勾配($\partial E/\partial X$)가 거의 0이 되므로 問題가 되지 않고 稀薄溶液의 境遇는 泳動하는 이온의 絕對數가 작게 되기 때문에 이것도 無視해도 된다. 電位勾配에 依한 泳動은 電極反應의 境遇는 그다지 큰 役割을 하지 않지만 泳動電着의 境遇는 主要한 役割을 한다.

12-2 脫水過程(脫 配位子過程)

脫水過程은 工場의 入口까지 運搬된 原料가 包裝을 열어서 加工直前까지 準備하는 것이다(Fig. 7).

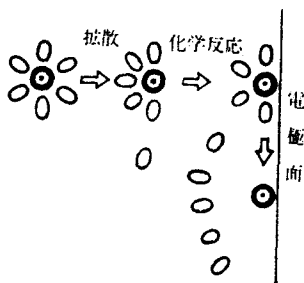


Fig. 7 脫配位자의 過程

앞에서도 말한 것과 같이 많은 金屬이온은 水和되어서 存在하나 어떤 種類의 電解液에서는 金屬이온은 錯이온(말하자면 市安錯鹽)으로 되어 이 境遇에는 물 대신에 錯이온을 形成하고 있는 配位자가 除去되게 된다.

물도 넓은 意味로서는 配位자이므로 여기에서는 配位자가 除去되어 알몸의 金屬이온이 形成된다고 생각된다. 이 配位자의 包裝을 푸는데도 일이 필요하다. 이것은 대개 電場의 힘으로 생기지만 專門用語에서는 先行反應이라 하고 이것을 하는데 必要한 에너지를 化學反應過電壓이라 한다. 더욱 化學反應과 전압에서는 그밖에 化學反應一般도 포함되어 있지만 여기에서는 脫水 또는 脫配位子過程을 化學反應으로 해도 좋다. 化學反應速度를 決定하는 因子는 反應에 關與하는 物質의 濃度와 反應次數와 溫度이므로 이것들의 表現이 들어간 複雜한 式이 된다.

$$(反應速度) = f(C, P, T)$$

C: 濃度 P: 反應次數 T: 絕對溫度

電場의 힘은 間接的으로 이 速度를 나타내는 式에 넣어서 結果的으로는 다음과 같은 對數關係가 된다.

$$i = \frac{i_r}{\sqrt{p}} \cdot \exp \left\{ \frac{z(p+1)F}{2vRT} \eta_r \right\} \quad (5)$$

i_r : 化學反應의 限界電流密度

η_r : 化學反應過電壓

v : 全反應이 1回 進行하는데 要한 素反應의 數 이 化學反應(脫水 脫配位子)을 빨리 하려면 溶液의 濃度를 높이든지 또는 溫度를 높이면 좋다.

市安浴에서의 電析에 있어서는 이 過程이 重要하다

12-3 電子와의 反應活性化過程

이렇게 하여 결국 原料의 이온은 가공될만큼 되었다 그러나 이온이 電子에 依해 還元되고 金屬原子로 되려면 아직도 解決할 問題가 있다. 그것은 이온에 電子가 둘러싸여서 이온의 電子配列이 變化하여 原子狀의 金屬으로 되려면 간단히 되지 않기 때문이다. 지금까지의 이온의 電子配列을 變化시키기 위하여 에너지를 必要로 한다. 이것을 電氣에너지의 形으로 집어넣게 되는데 이렇게 하여 이온과 電子가 結合하여 金屬原子로 되는 過程을 活性化過程이라고 불리우며 電極反應의 中心課題로 되어 있다. 많은 研究者가 이것에 對하여 研究하고 있고 전날에는 Tafel에 依해 成立된 式이 있다.

$$\eta_a = a + b \log i \quad (6)$$

η_a : 活性化過電壓 a, b: Tafel 定數

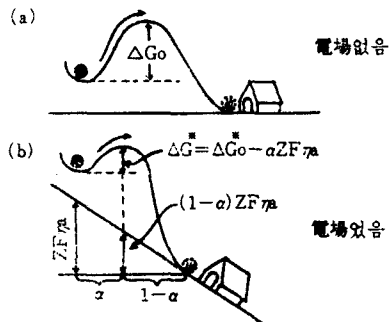


Fig. 8 過電壓印加에 依한 活性化의 山의 低下

Fig. 8를 보자. 1個의 이온이 金屬原子로 되려면 (原子核과 多數의 電子로 된 家屋이라 생각하자) 途中에 있는 山을 넘지 않으면 들어갈 수 없다. 이 山은 普通은 너무 높아서 山의 反對側에 있는 이온은 열에 依한 振動에너지로서 넘지 못한다. 그러나 電位勾配라고 하는 大地震으로 地面을 傾斜시키면 山이 相對的로 低下하여 이온은 이 山을 넘기 쉽게 된다. 이러한 考察을 Eyring은 絕對反應速度論을 使用하여 定量的으로 表現하여 Tafel의 式을 유도하였다. 우선 電場이 걸리지 않고 水平할 때(Fig. 8a) 왼쪽의 계곡에 있는 球가 오른쪽으로 굴러나가는 確率은 앞에 說明한 열에너지에 關한 Boltzman 분포법칙에 依해

$$\vec{v} = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0^*}{RT}\right) \quad (7)$$

C_0 : 이온의 濃度 ΔG_0^* : 標準活性化에너지
이것을 電流로 고치면

$$\vec{i} = zFC_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0^*}{RT}\right) \quad (8)$$

로 된다. 다음에 이것을 Fig. 8의 b와 같이 기울게 하면 山의 높이는 다음과 같이 된다.

$$\Delta G^* = \Delta G_0^* + (1-\alpha)zF\eta_a - zF\eta_a = \Delta G_0^* - \alpha zF\eta_a \quad (9)$$

山의 높이는 元來의 境遇보다 $\alpha zF\eta_a$ 만큼 낮게 되어 左의 球는 그만큼 오른쪽으로 굴르기 쉽게 된 것이다.

이것은 式으로 表示하면

$$\vec{i} = zFC_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0^* - \alpha zF\eta_a}{RT}\right) \quad (10)$$

로 된다.

$$zFC_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0^*}{RT}\right)$$

는 이 系에 對하여 定數이므로 이것을 i_0 라 하면

$$\vec{i} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha zF\eta_a}{RT}\right) \quad (11)$$

로 되고 對數를 취하여 整理하면

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha zF} \ln \vec{i} \quad (12)$$

로 되어서 Tafel 式과 같은 型이 된다.

여기에서 Tafel 定數 a, b는 다음과 같다.

$$a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0 \quad (13)$$

$$b = 2.303 \cdot \frac{RT}{\alpha zF} \quad (14)$$

여기서 i_0 를 交換電流密度라 하고 Fig 8의 水平한 경우의 山의 높이 하고 關係하는 量으로 山의 높이가 낮을수록 交換電流密度는 크다.

이 活性化過程을 빨리하려면 過電壓 η_a 를 크게 하는 지 溫度를 上昇시킨다(이것은 i_0 를 크게 하는데 效果가 있다).

12-4 表面擴散과 結晶化

대단히 어려운 工程을 經過해서 이온에서 金屬原子라고 하는 部品이 생기게 되었지만 이것으로는 아직 完全品은 아니다. 最後에 우리들의 눈에 보이는 金屬에 까지 組立하는 結晶化過程이 남아있다. 이것이 잘 되지 않으면 지금까지 만들어진 金屬原子는 작은 粉으로 되어 아무 소용이 없다(電氣도금으로서).

이 結晶化過程은 이 原子의 工場에서 나온 金屬原子를 하나하나 사람의 손에 依하여 싸올려 감으로 제일 時間이 걸리는 일이다. 사람의 손에 依하여 싸올리는 速度보다 金屬原子가 製造되는 速度가 빠르면 싸올림은 따르지 못한다. 粉末로 되어 金屬으로서는 아무 소



Fig. 9 還元金屬原子의 結晶化過程

용이 없는 것이 되어 버린다. 有機物이나 無機物로 혼히 싸올려져 있는 結晶의 step 위에 올라서 그 다음부터의 싸올리는 일을 妨害하는 惡者가 있어 金屬의 析出狀態를 크게 阻害한다. 그러나 또 다른 有機物이나 無機物의 어떤 것은 이 原子의 싸올림에 協力하는 자도 있어서 光澤劑라고도 불리어지고 있다.

그러나 이것들은 아주 기분파이어서 그 待遇를 조금이라도 소홀히 하면 金屬 反對의 行動으로 나와서 析出金屬의 싸올림을 나쁘게 하는 것이 많다. 이것들의 事情은 金屬의 析出에 있어서의 光澤劑의 作用機構라고 하는 問題에서 別途로 詳細히 論議된 것으로 여기에서는 이 이상 언급하지 않겠다. 但 結晶化過程도 전의 化學反應過程과 같이 간접적으로 電位의 影響을 받아 結晶化過電壓과 電流密度와의 사이에는 對數關係가 보인다.

結晶化過程을 빨리 하려면 溫度를 올리든지 過電壓을 올린다. 그러나 아주 微量의 添加劑가 대단한 影響을 갖는 것은 지금과 같다.

이상 말한 4個의 過程이 흐름의 일과 같이 直列로 일어남으로 全反應速度는 이것들 諸過程中 제일 느린 過程에 依하여 制限된다.

이 제일 느린 過程을 律速段階 또는 律速過程이라고 하며 各 경우마다 대응하여 여러가지 外部因子의 影響의 역할이 다르다.

低溫度 低濃度の 電解液의 경우는 過程(1)의 擴散이 律速으로 되기 쉽고 이것은 擴散律速이라고 한다.

이때는 교반이 큰 效果를 가져온다.

시안 錯鹽으로부터의 金屬의 析出의 경우는 (2)의 化學反應速度가 律速으로 되는 것이 흔히 있으며 이때는 교반 效果는 작다. 그러나 溫度의 上昇은 큰 影響을 가진다.

(3)의 活性過程이 律速일 때는 金屬의 電析의 비율은 비교적 적고 水素의 發生이 典型的인 예이다. 活性化過程은 觸媒의 作用에 依하여 크게 變하므로 析出하는 金屬의 種類에 依하는 것보다 오히려 析出할 表面의 材料에 크게 影響을 받는다.

(4)의 結晶化過程이 律速의 경우로 되는 예는 적으나 鐵, 니켈 등의 遷移金屬은 結晶化過程의 過電壓이 다른 金屬의 경우보다도 크다.

13, 電氣化學 測定法

13-1 電流과 電壓과의 關係—分極曲線

이제까지의 이야기로 電極界面에서 일어나는 反應過程에는 여러가지 段階가 있음을 알았다. 이제 부터는 실제 電極에 있어서의 反應速度를 測定하고 解析하는 方法을 記述하겠다. 電極에서 어느정도 反應이 進行되었는가를 알기 위해서는 消費된 電氣量을 測定하면 된다. 이것을 한 예를 들면 會社의 營業成績을 알기 위해서 그 會社의 納稅額을 比較해 보는 것과 같다. 이때 稅率에 相當하는 것이 Faraday 定數라고 하는 것으로서 數式으로 表示하면 다음과 같다.

$$m = \frac{1}{zF} i \cdot t \quad (15)$$

m: 反應한 物質의 量 t: 時間 i: 電流 F: 定數
이 式으로부터

$$\frac{dm}{dt} = v = \frac{1}{zF} i \quad (16)$$

即 電流의 값은 直接 反應速度를 나타내주고 있다. 여기서 어느 電壓을 가했을때에 反應이 어느정도 進行하는가 하는 關係는 電流과 電壓과의 關係에 따르는 것으로서 이것을 그림으로 나타낸 것을 分極曲線이라고 한다. 실제 測定된 것은 이 分極曲線으로써 이 曲線의 形으로부터 反應의 進行狀態를 判斷할 수가 있다.

Fig. 10에 흔히 나타나는 分極曲線의 形을 나타내었다. 보통 電流軸에는 對數를 취하고 電位軸에는 보통 눈금을 취한 것을 Tafel plot라고 부른다. 이는 지난날 Tafel이 水素 gas의 發生에 관해 發見한 直線關係의 것이다.

이제 plot의 形을 보면 크게 3種으로 分類할 수 있다.

A는 電極反應中 荷電移動의 過程, 即 活性化過程(前述)이 늦어 제일 negative로 되어 있는 경우에 나타

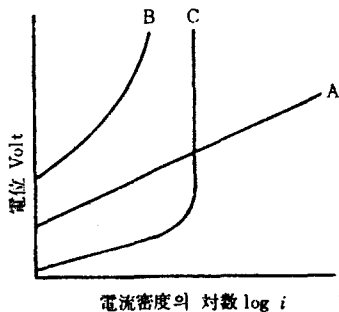


Fig. 10 分極曲線의 典型的 type

나는 型으로서 活性化 支配라고 불리워 진다. 이 경우에 나타나는 과전압을 活性化過電壓이라고 한다. B는 溶液의 抵抗이 극히 클 경우 또는 表面에 酸化皮膜 등의 抵抗性皮膜이 생길 경우로서 測定된 過電壓의 대부분은 ohm의 法則에 의한 電壓 drop로서 이것을 抵抗過電壓이라 부른다.

마지막 C의 경우는 金屬界面과 떨어진 溶液部로부터 金屬界面向하는 反應에 관계된 여러 ion의 擴散이 늦어서 negative로 되어 있는 경우로서 이것을 擴散 支配라 부르고 이 때의 過電壓을 擴散過電壓이라고 부른다. 이외에 細分하면 結晶化過電壓이라든가 化學 反應過電壓도 있으나 여기서는 생략한다.

13-2 活性化支配에 있어서의 Tafel plot

엠투 Tafel의 式으로 알려져 있는 關係는 Fig. 11에 나타낸 것과 같은 方法으로 測定한다. 그러나 실제로 測定을 하여 보면 再現性이 결핍되거나 capillary(毛細管)의 位置를 固定하는 것이 어려워서 곤란을 느끼게 된다. 여기서 문제점을 나열해 보면

- ① 照合電極으로서의 무엇을 使用해야 좋은가?
- ② 電極表面에 近接시키는 capillary의 位置는?

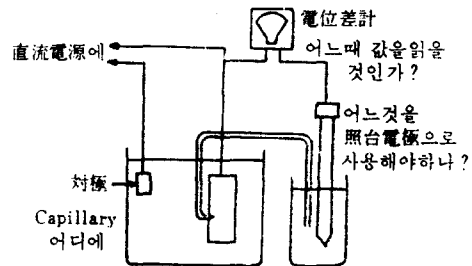


Fig. 11 分極測定에 있어서의 問題點

- ③ 電位가 時間과 함께 變化할 때 어느 때의 測定值를 採用하는 것이 좋은가?

以上과 같은 點이다.

우선 ①의 照合電極에 關係서는 11節의 Table 2에서 선택할 수 있다. 鹽素 ion을 품어도 좋은 경우는 calomel 電極이 사용된다. 그러나 그렇지 못할 경우는 溶液이 汚染되거나 沈殿이 생기지 않도록 組合을 할必要가 있다.

이 組合의 가장 간단한 便法이 있음으로 紹介해 보겠다. 이 方法은 좀 rough(不正確)하게 될지도 모르나 被測定金屬과 同一한 金屬을 照合電極으로 使用하는 方法이다(Fig. 12). 이 方法은 사용한 金屬이 即時 不動化되거나, 自發的으로 溶解되거나 하는 일이 없을때

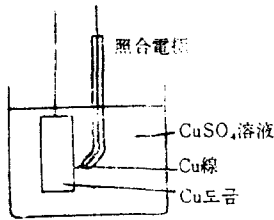


Fig. 12 被測定電極과 同一한 金屬을 照合電極으로 사용하는 方法

有效하다. 예를 들면 Cu, Zn, Cd, Ni, Ag 등의 金屬일 때는 잘 사용되나 Cr, Al, Mg 와 같은 金屬은 사용치 못한다.

이 方法의 利點은 過電壓의 計算이 매우 간단하게 되고 또 다음에 記述하는 活性化 energy의 測定值의 內容도 더욱 명료하게 되는 것이다. 測定值는 그대로 過電壓 η 을 나타낸다. 이에 반해 calomel 照合電極을 使用할 경우에는 原理的으로는 다음과 같은 計算이 必要하다.

$$\eta = E_m - E_{eqv} \quad (17)$$

E_m : 測定值

E_{eqv} : 測定電解液中에 있어서 그 金屬의 平衡電壓

다음에 capillary 의 位置의 問題이다. 原理的으로 될 수 있는 대로 被測定電極의 結에 있어야 하나 그러나 電氣力線을 방지하지 않는 方法이 必要하다. 또한 機構的으로도 견고한 것을 만든다는 것은 實驗技術的으로도 연구가 필요한 것으로서 測定者가 가장 고심해야 하는 것이라 하겠다.

그러나 同一金屬을 照合電極으로 하는 方法은 capillary는 必要없으며 그대로 被測定電極 結에 近接시키면 된다.

끝으로 測定時間의 設定問題에 관해서는 다음에 記述하겠다.

그런데 실제로 電位와 電流와의 關係를 測定함에 있어서 크게 나누어 두가지 流形이 있다. 卽 A : 定電位法과 B : 定電流法이다. A는 電位를 먼저 設定하고 그 때 흐르는 電流를 記述하는 方法이고 B는 먼저 電流를 設定하고 그 때 나타나는 電位를 記錄하는 것이다. 이들은 각각 長點과 缺點이 있으나 定電流法이 測定裝置가 安價이다.

그런데 電氣鍍金이 進行하고 있을 때 表面狀態는 時時刻刻으로 變化함으로 長時間에 걸쳐 測定을 行하면 最初와 最後와는 測定系에 주어진 條件이 變化해 버리고 만다. 그러므로 될 수 있는대로 短時間內에 測定을 끝마칠 수 있도록 迅速分極測定法이라고 하는 數秒 내

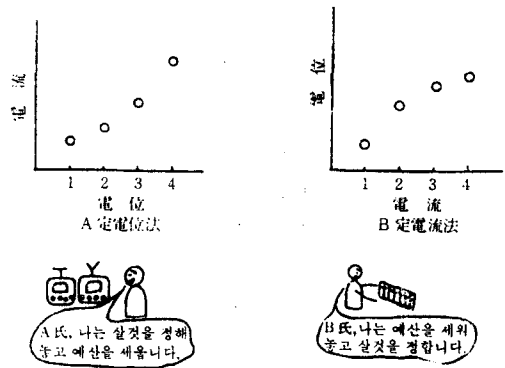


Fig. 13 定電流法과 定電位法の 發想法 比較

지 2, 3分間에 自動的으로 測定을 해내는 方法 혹은 potentiodynamic法 등으로 불리우는 새로운 技術이 연구되고 있다. 이와같이 時間의 因子까지 一定하게 하여 測定하면 再現性이 좋은 結果가 얻어진다. 電流 또는 電位가 一定值로 안정될 때까지 기다려서 data를 취하는 方法에서는 낮은 電流密度일 때와 높은 電流密度일 때의 測定值가 一定值로 안정될 때까지의 時間에는 커다란 差異가 있어서 몇分間 기다려야 定常值로 인정할 것인가 하는 것은 測定者에 의해 가지각색일 때가 많다.

이리하여 A 또는 B의 方法으로 얻어지는 過電壓과 電流密度와의 關係로부터 電極反應의 parameter인 交換電流密度 i_0 와 遷移係數 α 및 荷電數 z 가 求해진다. 電極反應速度式에 의하면 過電壓의 絕對值가 어느程度를 때에는 다음과 같은 關係가 成立됨을 나타내고 있다.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) \quad (18)$$

α : 遷移係數 i_0 : 交換電流密度
 z : 荷電數 η : 過電壓

또 過電壓이 0에 가까운 部分에서는 다음의 近似式이 成立한다.

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (19)$$

그런데 이들의 關係式은 Fig. 14 Fig. 16과 같이 된다. 過電壓이 큰部分에서는 對數 plot가 直線이 되고 過電壓이 적은 部分은 直線狀에서 벗어나 있다. 보통 눈금에서 보면 逆으로 過電壓이 적은 部分은 直線이 되고 클 때에는 直線性에서 벗어난다. Fig. 14에서 直線部分을 調査하면 이 값은 $2.303 \times RT / \alpha z F$ 를 나타낸다. 이 값으로부터 α, z 의 값을 알게 된다. 또 直線部分을 延長하여 x軸과 交叉하는 점의 값은 i_0 를 나타낸다. 이리

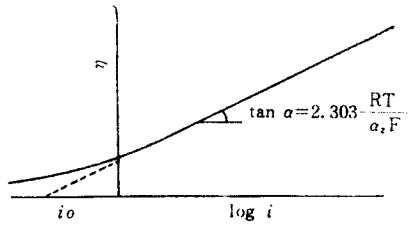


Fig. 14 Tafel plot의 형

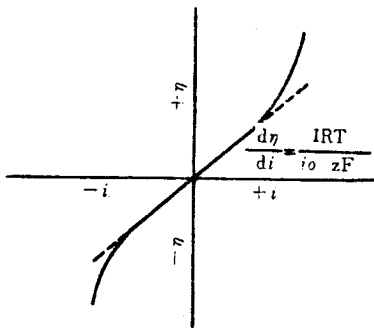


Fig. 15 η 가 0에 가까운 부분에 있어서의 직線關係 하여 α, z, i_0 의 값이 求해지면 電極反應의 素過程과 그 律速段階등을 알 수 있다. 그러나 Fig. 14와 같이 깨끗한 plot가 얻어지는 일은 드물고 대부분의 경우 點으로 分散되어 解析에 困難을 준다. 이것은 溶液의 抵抗이 커서 過電壓의 測定值에 ohm drop가 包含될 경우거나 活性化過電壓의 값 그 自體가 극히 적어서 濃度分極쪽이 클 경우 등으로서 이와같은 경우에는 Fig. 15과 같이 過電壓이 0에 가까운 部分의 $\eta-i$ 의 關係를 취하여 그 直線關係로부터 i_0 를 求하는 것이 좋다.

$$i_0 = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{d\eta}{di}$$

이 경우에는 i_0 는 求해지나 α 는 求할수가 없다. 微少한 交流를 사용하여 電極의 impedance를 測定하는 方法은 原理의으로는 이 方法과 同一하다. 이 경우는 擴散의 影響이 除去됨으로 特히 金屬의 電析機構를 調査하는 데는 有效한 方法이다.

또한 기타의 方法에 대해 名稱만을 들어보면, 時間의 因子까지 包含한 測定法으로서 interrupter法, potential step法 등이 있으나 이들은 高等技術과 解析法을 必要로 한다. 活性化過電壓을 測定하기 쉬운 系로서는 니켈鍍金浴, 시간화錯鹽浴으로서 一般의으로 酸性浴의 過

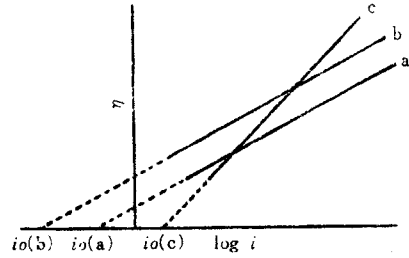


Fig 16 Tafel plot의 比較로부터 反應機構를 推定한다(a, b는 反應機構變化 없고 c만이 變한다)

電壓은 測定키 곤란하다.

Fig. 16의 a, b와 같이 Tafel 勾配가 變하지 않을 경우는 反應機構에 變化가 없으나 c와 같이 變할 경우는 反應機構 律速段階 등에 變化가 있었다는 것을 나타내고 있다.

13-3 交換電流密度 i_0 의 意味에 關해서

이제까지 交換電流密度 i_0 라고 하는 用語가 가끔 나왔으나 이것은 다음과 같은 物理的인 意味를 갖고 있다. 앞서도 記述한 바와같이 金屬은 언제나 溶液中에 溶出하고자 하는 傾向을 가지며 그 傾向은 5節(前號)에 記述한 바와같은 Boltzmann의 分布에 따른다. 한편 溶液中の 金屬 ion은 逆으로 金屬의 表面에 析出하고자 하는 傾向을 나타낸다. 이들 2個의 傾向이 잘 어울려 平衡이 維持되어 있다.

이것은 5節의 例에 따르면 輸出의 金額과 輸入의 金額이 調和된 狀態가 平衡狀態이다. 이 경우 外見上으로는 國內의 dollar 保有金額은 變化가 없는 것같이 보이나 實際로는 各個에 있어서 取引이 行해지고 또 돈의 交換이 이루어지고 있는 것이다. 貿易이 活潑히 이루어지면 이루어질수록 이 取引 金額은 크다. 그러나 國際收支가 균형이 잡혀 있는 限은 全體로서는 나라가 外國에 dollar를 支拂하거나 受取하거나 하지는 않는다 卽, 平衡이 되어 있다. 交換電流密度라고 하는 것은 이와같은 意味를 갖고 있고 실제로는 外部에 나타나지 않는 架想的인 것이나 金屬과 溶液과의 사이에서 ion의 往復速度를 나타내는 重要한 量이다. 이것을 式으로 나타내면



의 오른쪽으로의 反應 또는 왼쪽으로의 反應의 速度를 나타내고 있을 뿐이다. 여기서 交換電流密度가 크다고 하는 것은 위의 反應速度가 크다는 것을 나타내며 金屬으로부터 ion으로, 또는 ion으로부터 金屬으로 相互變換이 일어나기 쉬운 것을 意味한다. 逆으로 交換電流

密度가 적다고 하는 것은 相互交換이 일어나기 어렵다는 것이다.

交換電流密度 i_0 가 큰 金屬은 一般的으로 融點이 낮고 電析이 容易한 것이다. Zn, Cd, Cu, Ag, Pb 등이 이 部類이다. 逆으로 i_0 가 작은 金屬은 融點이 높고 電析이 곤란하다. Ni, Fe, Co 등의 鐵屬金屬이 이 部類에 屬한다. table 3에 이제까지 測定되어 있는 各種金屬의 交換電流密度的 값을 나타내었다. i_0 가 큰 金屬은 一般的으로 鍍金하기 쉬우나 또한 dendrite의 成長도 일어나기 쉽다.

Table. 3 各種金屬의 交換電流密度와 遷移係數

金屬	溶液	i_0 (A·cm ⁻²)	α
Ag	AgNO ₃	1.1×10^{-2}	—
Bi	Bi(ClO ₄) ₃	9×10^{-5}	0.48 ± 0.08
Cd	CdSO ₄	1.4×10^{-2}	—
Co	CoCl ₂	8×10^{-7}	0.5
Cu	CuSO ₄	2×10^{-5}	0.5
Fe	FeSO ₄	1×10^{-8}	0.5
Mn	MnSO ₄	1×10^{-5}	—
Ni	NiSO ₄	2×10^{-9}	0.5
Pb	Pb(NO ₃) ₂	2×10^{-1}	—
Tl	TlOH	$> 10^{-1}$	—
Zn	ZnSO ₄	2×10^{-5}	—

田中, 玉虫에 의함

13-4 活性化過程에 있어서의 活性化에너지에 관하여

12-3項의 活性化過電壓의 原因이 되는 活性化의 山 높이 ΔG_0^* 를 求하는 方法을 說明하겠다. 여기서 i_0 는 다음과 같이 表示된다.

$$i_0 = zFC_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0^*}{RT}\right) \quad (21)$$

이 式의 兩邊에 對數를 취해서 絕對溫度로 微分하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{d \ln i_0}{dT} = \frac{\Delta G_0^* - T \cdot (d\Delta G_0^*/dT)}{RT^2} = -\frac{\Delta H_0^*}{RT^2} \quad (22)$$

결국 交換電流密度 i_0 가 溫度에 의해 어떻게 變하는

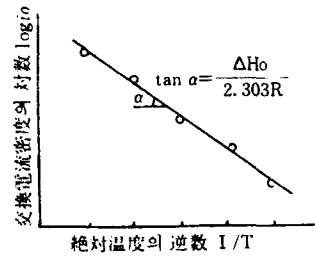


Fig. 17 Arrhenius plot

가를 알아보면 活性化 energy, 정확히 이야기해서 ΔG^* 標準活性化自由 energy, 또는 ΔH_0^* 標準活性化 entalpy가 求해지게 되는 것이다.

溫度를 變化해가며 實驗할 경우에는 問題點이 있다. 그것은 照合電極의 溫度를 어떻게 할 것인가 하는 點이다. 一定(예를들어 25°C)하게 維持할 것인가 혹은 被測定電極과 같은 溫度로 할 것인가 하는 二가지 方法이 있다.

이들 二가지 選擇法에 따라서 얻어지는 活性化energy의 物理化學의 意義가 달라지기 때문이다.

照合電極을 被測定電極과 같은 金屬을 使用하는 方法은, 照合電極을 被測定電極과 같은 溫度로 하는 것을 意味한다. 이 方法은 活性化 energy를 測定하는데 간단하고 그럼에도 불구하고 物理化學의 內容이 명료하다. 이러한 點은 活性化 energy의 計算中에 따라 들어오는 變數가 被測定金屬에 關한것일뿐이기 때문이다. 그런데 照合電極으로서 calomel 電極등을 使用하면 活性化 energy를 計算하는 가운데 calomel 電極에 關한 energy의 項이 關係됨으로 일이 복잡하게 되어 버린다. (22)式을 實際로 使用할때는 다음과 같이 積分形으로 하여 計算한다.

$$(\ln i_0)_1 - (\ln i_0)_2 = -\frac{\Delta H_0^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (23)$$

常用對數로 바꾸어 計算하면

$$\Delta H_0^* = 2.303 R \log \frac{(i_0)_1}{(i_0)_2} \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (24)$$

活性化 energy의 값은 보통 5~30kcal/mol이다. 이 關係를 圖示한것을 Arrhenius plot라고 한다. (Fig. 17)

(次號계속)