

< 總說 >

크롬의 전착반응

李柱性*

1. 서 언

최근 전기화학적 측정법의 발달 및 이 측정값의 의의등이 명백해짐에 따라, 지금까지 곤란시되어 있었던 여러가지 문제점이 차츰 해명되게 되었으며 이에 관한 보고등이 역시 많아지고 있다.

특히 전극반응을 해명하는 방법의 한 수단으로서 전류-전위곡선(분극곡선)을 측정하여 이로부터 반응메카니즘을 추정하는 방법이 있는데, 일반적인 금속이온의 경우에는 대체로 이 곡선의 모양이 간단하므로 거의 메카니즘등이 규명되다 싶어 되어 있으나, 크롬이온의 환원반응인 전착메카니즘인 경우에는 이 곡선 자체가 대단히 복잡하여 현재까지도 이에 대한 해석이 충분하다고 할 수 없는 실정이다.

이상과 같은 복잡한 분극곡선의 해석과 이에 관련되는 자료를 종합하여 여기에 간단히 소개해 볼까한다.

2. 크롬금속의 전착반응

Cr(VI)의 전해환원에 관한 연구는 산화반응보다 더 많은 연구가 진행되었으며 그 내용은 주로 크롬도금욕에 관한 크롬금속의 전착메카니즘 및 음극층에 생성하는 피막에 관한 것^{1~23)} 수은음극을 사용한 Polarograph적연구^{24~28)} 및 기타 미소(微小)전극상 또는 반응속도론적 고찰등^{29~36)}으로 구분되고 있다. 이와같이 여러방면으로 연구의 대상이 된 것은 그 반응메카니즘이 복잡해서 해명이 곤란하기 때문이다.

서언에서도 언급한 바와같이 전극반응을

해석하는 한 방법으로서 전류-전위곡선을 측정하여 반응메카니즘을 추정하는 방법이 있으나 크롬전착인 경우에는 곡선자체가 대단히 복잡하여 타 금속이온의 경우와 같이 간단하지 않다. 예를들어 간단한 이온의 환원반응, 즉 은 및 구리이온등은 전체반응의 율속단계가 전류밀도에 의하여 틀려진다던가^{37~39)} 소지금속의 결정상태에 의하여 어떻게 영향을 받는가 하는 것등⁴⁰⁾ 상세히 논의되어 있으나 크롬금속전착인 경우는 분극곡선을 해석하는데도 아직 충분하다고 할 수 없는 실정이다.

즉 크롬도금욕으로는 CrO_3 , 100 ~ 400 g/l 에 $CrO_3/SO_4^{2-} = 100/1$ 의 비율로 SO_4^{2-} 를 첨가한 Sargent 욕을¹¹⁾ 사용하며, 분극곡선은 금속전착과정이 $Cr(VI) \rightarrow Cr(IV) \rightarrow Cr(III) \rightarrow Cr(O)$ 인지 또는 $Cr(VI) \rightarrow Cr(O)$ 인지를 알기 위하여 측정하게된 것이다.

CrO_3 수용액(SO_4^{2-} 이온포함)의 전형적인 전류-전위곡선의 모양 및 Pt와 Au를 음극으로 사용한 전류-전위곡선을 각각 Fig 1~3에 표시하였다. 이 그림들을 살펴보면 순수한 CrO_3 (SO_4^{2-} 가 없는 상태)에서는 Pt 음극이던 Au 음극이던간에 제II가지가 없으며 제III가지에 상당한 전위범위(약 -0.4 V vs SCE)에 도달하면 처음으로 전류가 흘러 수소발생반응이 일어난다.

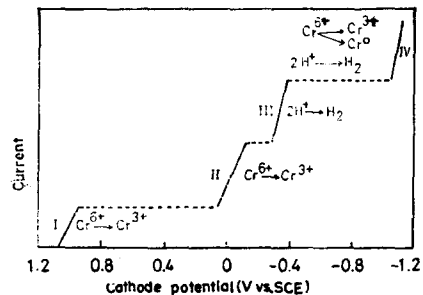


Fig. 1. Schematic representation of the cathodic polarization curve in chromium plating sol'n. by galvanostatic method.

* 漢陽大学校 工科大学 工業化学科 教授(工博)

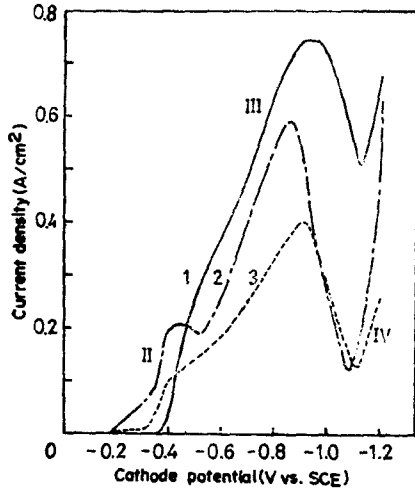


Fig. 2. Cathodic polarization curves with Pt.
1: 2.5 M CrO₃; 2: 2.5 M CrO₃, 0.025 M H₂SO₄; 3: 0.4 M CrO₃, 0.004 M H₂SO₄; Potential sweep rate, 20 mV/min.

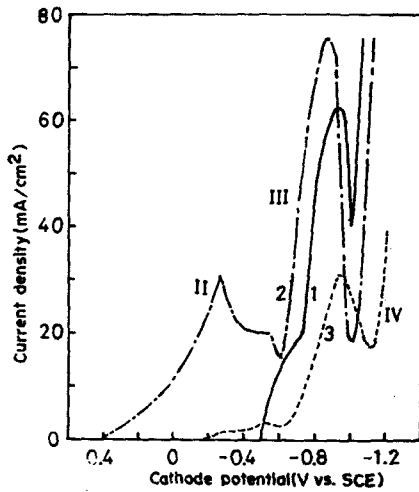


Fig. 3. Cathodic polarization curves with Au.
1: 2.5 M CrO₃; 2: 2.5 M CrO₃, 0.025 M H₂SO₄; 3: 0.2 M CrO₃, 0.002 M H₂SO₄; Potential sweep rate: 20 mV/min.

그러나 SO₄²⁻를 첨가하면 음극 재질에 관계없이 수소발생전위보다 noble 전위에서 Cr(VI) → Cr(III)의 환원전류가 흐른다. 더 자세히 Pt 음극에 대하여 설명하면 약 -0.2 V부터 전류가 흐르기 시작하며, 전위가 base로 되면 될수록 전류가 커지고 제 II까지의 도중 약 -0.3 V 부근에서 분극곡선에 굴곡점이 생겨 제 II까지로 부터 제 III까지로 이동한다. -0.4 ~ -0.5 V의 전위범위에서는 전류의 하강

(下降) 현상, 즉 음극부동태화현상이 나타난다. 제 III까지부터 제 IV까지의 이동과정인 약 -0.8 ~ -1.0 V의 전위범위에서 현저한 전류의 하강을 거쳐 제 IV까지에 도달하게 되고 비로소 금속크롬의 석출이 일어난다고 생각하고 있다. 이런 불연속적인 곡선을 가지고 전착저동을 관련짓는다는 것은 대단히 어려우나 Liebreich¹⁾는 이 불연속적인 곡선과 환원과정을 관련시켜 Cr(VI) → Cr(III) → Cr(II) → Cr(0)인 단계적 환원설을 주장하였으나 신빙성은 매우 희박하다.

Müller²⁾ 및 木村³⁾ 등의 논문의 대부분은 분극곡선이 불연속으로 되는 이유 및 소지금속에 따라 변화하는 이유의 설명으로부터 Cr(VI) → Cr(0)의 반응으로 결론지었고, 분극곡선이 복잡해지는 원인은 음극에 생성되는 Chromium Chromate film의 성질에 기인한다고 하였다. Kasper⁵⁾도 분극곡선 및 기타 실험의 결과로부터 Cr(VI) → Cr(0)의 반응으로 결론을 내렸으며 방사선원소 Cr-51를 tracer로 사용한 Brenner⁶⁾의 결론도 마찬가지로 Cr(VI) → Cr(0)으로 직접환원된다고 하였다. 石田⁴⁾는 흑색크롬도금의 문제로부터 고찰하여 음극에 생성하는 Chromate film의 전기화학적환원에 의한 금속크롬생성설을 주장하였다. 그러나 Snavely⁷⁾는 Cr(VI)이 전해환원을 일으켜 중간체인 Chromic-Chromous Complex를 형성하고 더 나아가 음극층에서 원자상태인 수소에 의하여 Cr(0)로 환원된다고 하였다. 또한 Vagramyan 등은^{9,10)} Cr(VI) → Cr(III)과 Cr(VI) → Cr(0)의 환원은 서로 별개의 과정을 밟으며 Cr(VI) → Cr(0)은 순수한 전기화학적반응에 의하여 일어나며 Cr(VI) → Cr(III)은 생성된 원자상태인 수소에 의하여 음극표면에서 일어난다고 하였다.

저자는 Sargent 육아닌 Cr(VI) -

황산계액에서의 환원을 검토한 결과³⁶⁾ Cr(VI) → Cr(III)의 반응은 순수한 전기화학적반응에 의하여 일어나고 이들 반응은 PH에 따라 큰 영향이 있음을 시사하였다. 이와같이 크롬금속전착에 카니즘은 여러설이 있으나 대체로 Cr(VI) → Cr(0)의 환원과정을 지지하고 있다.

3. 음극 film의 생성과 이의 조성

Fig 2, 3를 보기쉽게 한 그림에 그린 것이 Fig 4이다. 즉 순수한 CrO₃만이 함유한 수용액의 분극곡선을 보면 Cr(VI)

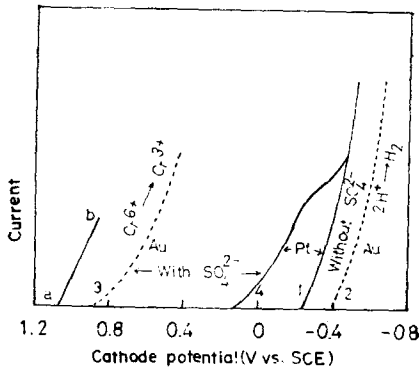


Fig. 4- Cathodic polarization curve in CrO₃ sol'n.

의 환원반응이 일어나지 않고 수소가스만이 발생하고 높은 전류밀도에서는 산화물을 포함한 흑색크롬을 생성하게한다.

그러나 이 순수한 CrO₃에 SO₄²⁻를 첨가하면 Pt 이거나 Au 이거나 관계없이 수소발생전위에 도달하기 전에 Cr(VI) → Cr(0)의 환원전류가 흐르며 이 전류가 흐르기 시작하는 전위는 사용하는 음극재질에 따라 서로 다른 결과를 나타낸다.¹⁸⁾

Fig 4의 a점은 Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 6e⁻ = 2Cr³⁺ + 7H₂O 반응의 표준전극전위에 해당하며 이로인하여 순수한 CrO₃ 용액

의 전류-전위곡선은 a-b선과 같이 되어야 하나, 실제로 측정하면 곡선 1 및 2와 같이 된다.

이 원인을 Müller는²⁾ 아주 적은 전류밀도에서 Cr(VI) → Cr(III)의 환원이 일어나면 즉시 Fig 5 (a)와 같은 불용성인 Chromium Chromate film (Cr(OH)·CrO₄)이 생성하여 Cr(VI)의 환원반응을 방해한다고 하였다. 이 film은 수소이온만을 통하게 하는 pore가 생겨 수소가 발생하는 전위까지 오면 사용하는 음극금속의 수소과전압의 차에 의하여 각각 다른 전위에서 전류가 흘러 2H⁺ → H₂의 환원반응이 일어난다고 설명하였다

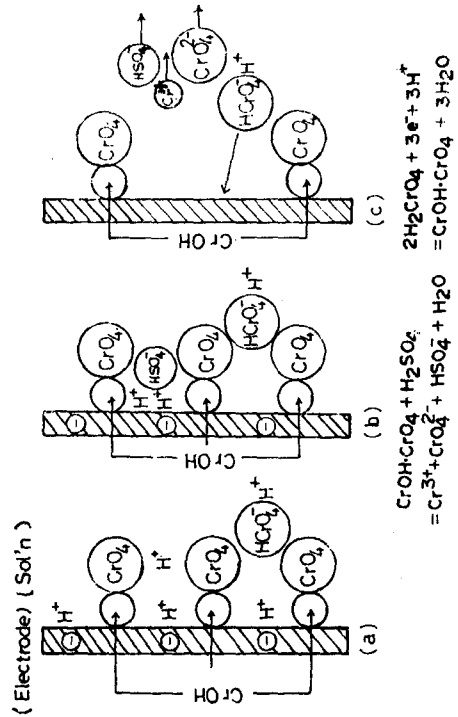


Fig. 5. Chromium OI-chromate film.

그런데 여기에 SO₄²⁻를 첨가하게 되면 Cr(VI) → Cr(III)의 환원이 일어나게 되는 이유로서 그림 5 (b, c)와 같이 film의 일부가 용해하여 HCrO₄⁻ 이온이 통하는 Pore가 생기기 때문이라고 하였다.

Table 1 Chemical formula of film

Formula	Authors and Ref.
$Cr(OH) \cdot CrO_4$	Müller ²⁾ (1926)
$Cr_2O_3 \cdot CrO_3$	Sargent ¹¹⁾ (1920)
Cr_2O_3	Cohen ²⁾ (1944)
Cr_2O_3	Weinert ¹⁸⁾ (1960)
$Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH) \cdot CrO_4$	Levin ¹³⁾ (1961)
.	Liebreich ¹⁾ (1935)
.	Kasper ⁵⁾ (1932)
$Cr(OH)_3$	Sysoev ¹⁴⁾ (1960)
.	Soloveva ¹⁵⁾ (1962)
$Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$	Kondo ¹⁶⁾ (1968)
$2CrOOH \cdot 3H_2O$	Uchida ¹⁷⁾ (1969)

만약 Pt 이던 Au 이던간에 이 film 이 동일한 것이라면 그림 4의 (3) 및 (4)의 곡선은 일치하여야 되나 그렇지않는것은 Au 는 수소를 흡착하지 않으나 Pt 는 용이하게 수소를 흡착하기 때문에 전류가 흐르기 시작하는 전위가 일치하지않는다고 하였다.

Müller 이외에도 이 film 에 관하여는 대단히 많은 연구가 행해졌으며 이에 따라 film의 시성식도 여러가지 보고가 있다. film의 시성식을 Table 1에 열거하였다. 표중 内田들은 film의 두께, 탈수량의 측정, film중의 전크롬량과의 상관관계로 부터 이 film의 구조는 비정질인 부동태피막이고, 비교적 강하게 결합된 물에 불용성이고 크롬을 중심으로 8면체구조가 능(綾) 또는 면에 *0l-bridge*로서 연결된 거대한 분자구조라고 추정하였으며 이를 Fig 6에 표시하였다.

또한 Weiner들은 전자회절에 의하여 Cr_2O_3 의 구조를 얻었으나 회절상 촬영시, 고진공과 가열때문에 film구조의 변화를 생각 할 수 있으므로 실제의 film층에는 약간의 물이 함유되어 있을 것이

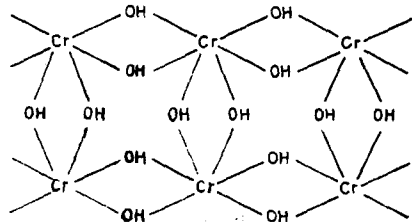


Fig. 6. Structure of *ol*-compound.

라고 추정하였다. 이와같이 여러가지 시성식이 제시되었으나 결과적으로는 Cr(VI)의 환원에 의하여 생긴것임을 알 수 있다.

이상과 같은 도금욕내에서 생기는 film과는 별도로 Kolthoff 등은²⁰⁾ 크롬산염을 포함하는 약산성용액중에서 음극을 음분극시켜 먼저 film을 가지는 전극을 얻어, 이 전극과 film을 가지지 않는 전극에 대하여 여러가지 이온에 대한 한계전류를 측정하여 film의 투과성을 검토하였으며 그 결과를 Table 2에 표시하였다.

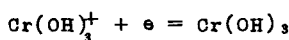
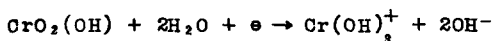
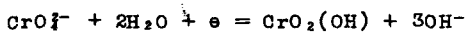
또한 전이원소인 크롬의 산화물인 Cr_2O_3 가 반도체적 성질을 가지고 있

Table 2

Table 2 Effect film on limiting of various species.

System	Supporting electrolyte	Decrease limiting current in %	Electrode reaction
10 ⁻³ M Iron (III) chloride	0.2N HCl	Close to 100	Fe (III) → Fe (II)
10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ M Iron (III) nitrate	0.1 N HNO ₃	Close to 100	Fe (III) → Fe(II)
10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁴ M Iron (II) sulfate	0.1 N H ₂ SO ₄	Close to 100	Fe (II) → Fe (III)
10 ⁻³ M Copper (II)	0.05 M KCl	Ca. 80	Cu (II) → Cu (I)
		14	Cu (I) → Cu (0)
10 ⁻³ M Copper (II)	(Pyridine+KCl)	Ca. 80	Cu (II) → Cu (I)
		40	Cu (I) → Cu (0)
10 ⁻³ M Copper (II)	NH ₄ Cl+NH ₄ OH	28	Cu (II) → Cu (I)
		35	Cu (I) → Cu (0)
10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁵ M Permanganate	0.001 N H ₂ SO ₄	62	Mn(VII) → Mn (II)
10 ⁻³ M Permanganate	1 N H ₂ SO ₄	59	Mn(VII) → Mn (II)
10 ⁻³ M silver	0.1 M NaNO ₃	0	Ag (I) → Ag (0)
10 ⁻³ M Silver	0.1 N H ₂ SO ₄	0	"
10 ⁻³ M Cerium (IV)	1 N H ₂ SO ₄	21	Ce(IV) → Ce(III)
10 ⁻³ M Thallium	0.1 N NaOH	0	Tl (I) → Tl (III)
	0.1 N NaOH	0	Tl (I) → Tl (0)
Oxygen	0.1 M KCl	35	O ₂ → H ₂ O ₂
10 ⁻³ M Iodine	0.1 N H ₂ SO ₄	27	I ₂ → 2I ⁻
10 ⁻³ M Iodine	0.1 M KI	44	I ₃ ⁻ → I ⁻
10 ⁻³ M Iodine	0.1 N HClO ₄	50	2I ⁻ → I ₂

으므로 ²¹⁾, Gerischer 등은 ²²⁾ 이 film 도 반도체적 성질을 가지고 있어서 Kolthoff 등의 결과는 ²⁰⁾ 바로 이 반도체적 성질에 의한 전극반응의 선택성 때문이라고 하였다. 이 외에도 film의 두께를 측정 한 결과가 있다. 즉 반응이 Cr(VI) → Cr(III)인 3전자반응이라 가정하고 전류-시간곡선에서 Cr(III)이 생성되어 film이 되는 전 전기량을 계산하여 Kolthoff는 1.12 × 10¹⁶ ion / 0.76 cm²을 ²⁰⁾, 石田는 1 × 10¹⁵ ion / cm²의 값을 ⁴⁾ 얻었으며 이 값은 대략 단분자층의 두께에 해당하며 또한 關根 등 ²³⁾ 은 전위주사법의 해석 및 분극곡선으로부터 film이 단분자층으로 되어있음을 확인하고 있으며 film의 형성 및 용해반응 메카니즘으로서



을 제시하였다.

이상과 같이 크롬도금시에는 이 film이 대단히 중요한 역할을 하며 황산이 이 film을 용해시키는 역할을 하게된다.

이 현상을 Thomas 등은 ⁴¹⁾ Cr(III)의 hydrosol에 대하여 각종 음이온에 대한 anion Penetration을 Oxalate > Citrate > Acetate > Tartrate > Sulfate > Thiocyanate > Chloride > Nitrate 등의 순서로 된다고 하였으며, 이를 토대로 石田 ⁹⁾ 는 Cr(III)수산화물 film층에 있는 음이온과 도금액에 함유된 SO₄ 이온과의 교환에 의하여 용해가 용이한 피막으로 변하고, 황산첨가에 따른 PH변화에 따라 석출되는 원자상태의 수소와 film과의 상관관계에서 크롬의 환원이 촉진되는 메카니즘을 제시하고 있다.

금속전착 이외에도 Cr(VI)의 환원반응의 연구는 대단히 많으나 본 총설에서는 이를 약하기로 하겠다.

끝으로 크롬의 전착메카니즘에 관심을 가진 분에게 본 총설이 조금이나마 도움이 되었으면 다행으로 생각하겠다.

참 고 문 헌

- 1) E. Liebreich, Z. Elektrochem. 27, 94 (1921) : Tran. Faraday Soc., 31, 1184 (1935)
- 2) E. Müller, Z. Elektrochem. 32, 399 (1926) : 50, 172 (1944)
- 3) 木村肇, 林忠夫, 電気化学 37, 223, 514 (1969) : 38, 514 (1970) : 39, 424, 642, 892 (1971)
- 4) 石田武男 " 電気メッキに関する研究 (I) " 大阪府立大学工学部, 1962 : 金属表面技術, 10, 381, 388 (1959) : 11, 623 (1960)
- 5) C. Kasper, J. Research Natl Bur. Standards, R.P. 476, 9, 353(1932)
- 6) F. Ogburn, A Brenner, J. Electrochem. Soc. 96, 347 (1949)
- 7) C. A. Snavely, Trans. Electrochem. Soc. 92, 537 (1947)
- 8) D. Reinkowski, C. A. Knorr, Z. Elektrochem 58, 709 (1954)
- 9) A. T. Vagramyan, D. N. Usachev, J. Phys. Chem. USSR, 32, 1900(1958)
- 10) A. T. Vagramyan, et al, J. APPL. Chem. USSR 34, 1907(1961)
- 11) G. J. Sargent, Trans. Am. Electrochem. Soc. 37, 479(1920)
- 12) J. B. Cohen, Trans. Electrochem. Soc. 86, 441 (1944)
- 13) A. I. Levin. " Soviet Electrochemistry " Vol 2, p.69, Consultants Bureau, New York, 1961
- 14) A. N. Sysov, et al, J. Appl. Chem USSR 33, 368 (1960)
- 15) Z. A. Soloveva, et al, ibid 35, 1731 (1962)
- 16) 近藤, et al. 鉄と鋼 54, S 601 (1968)
- 17) 内田弘, et al, 日本金属学会誌 33, 1286, 1290, 1295(1969)
- 18) R. Weiner, C. Schiele, Z. Physik. Chem. N. F., 26, 248 (1960) : Met. Fin. 64, 46(1966) : Metalloberfläche 14, 7, 69, 357 (1960)
- 19) N. E. Ryan, Met. Fin. 63, 46, 73 (1965)
- 20) I. M. Kolthoff, A. M. Shams El Din, J. Phys. Chem. 60, 1564 (1956)
- 21) W. Weller, S. E. Voltz, Z. Physik. Chem. N. F. 5, 100(1955)
- 22) H. Gerischer, M. Käppel, Z. Elektrochem. 61, 463(1957) : 64, 235 (1960)
- 23) 谷口 功, 関根太郎, 電気化学. 43, 632 (1975)
- 24) M. Demassieux, J. Heyrovsky, J. Chim. Phys. 26, 219(1929)
- 25) J. Prajzler, Collection of Czechoslovak Chem. Commun. 3, 406(1931)
- 26) J. J. Lingane, I. M. Kolthoff, J. An. Chem. Soc. 62, 852(1940)
- 27) J. H. Green, A. Walkley, Australian J. Chem. 8, 51 (1955)
- 28) R. Brdicka, Collection of Czechoslovak chem. Comman. 12, 212 (1947)
- 29) J. J. Tondeur, et al, J. Electroanal. Chem, 3, 225 (1962)
- 30) 小原聖事, 関根太郎, 電気化学 32, 768 (1964)
- 31) J. Levitan, J. Electrochem, Soc, 111, 286 (1964)
- 32) F. Baumann, I. Shain, J. Am. Chem. Soc., 78, 5550 (1956)
- 33) P. Delahay, C.C. Mattax, ibid 76, 874 (1954)
- 34) 黄金小, 대한화학회지 18, 110(1974)
- 35) Mickus, et al. Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. B, 21(1973) : C. A. 79. 12. 824 (1973)

-
- 36) 李柱性, 関根太郎, 電気化学 44, 176
(1976)
- 37) W. Mehl, J. O'm Bockris, Com. J.
Chem., 37, 190 (1959)
- 38) E. Mattson, J. O'm Bockris,
Trans. Faraday Soc. 55, 1586
(1957)
- 39) H. Gerischer, R. P. Fischer,
Z. Elektrochem., 61, 1159 (19
57)
- 40) H. Fischer, ibid., 63, 249
(1959)
- 41) A. W. Thomas, F. C. von Wick-
len, J. Am. chem. Soc. 56,
794 (1934)