



<기술해설>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 50, No. 1, 2017.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.1.46>

전위 - pH 도표의 물리화학

이규환*

한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구본부

Physical Chemistry of Eh-pH Diagram

Kyu Hwan Lee*

Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

(Received February 8, 2017 ; revised February 27, 2017 ; accepted February 27, 2017)

Abstract

Marcel Pourbaix에 의해 만들어진 Eh-pH 도표는 화학적으로 안정한 상을 pH와 전위 (Potential or Eh)의 관점으로 도시한 것으로서 수용액 내에서 일어나는 화학반응을 부식-방식의 관점에서 이해하는데 유용하게 사용되어 왔다. pH (potential of hydrogen)는 수소이온의 농도의 함수이며, Eh는 표준수소전극 (SHE, standard hydrogen electrode) 에 대한 전위를 나타낸다. 수용액에서의 도금 반응은 부식 반응의 역반응이라 할 수 있으므로 도금반응도 이 도표를 이용하면 반응에 대한 열역학적 예측이 가능하다. 국내외 전기화학 및 표면공학 관련 교재들을 보면 Eh-pH 도표로 대표되는 열역학이나 분극 곡선으로 대표되는 속도론에 대한 설명은 주로 부식의 관점에서 설명이 되어있어 도금을 공부하는 학생들에게는 직접적인 이해가 쉽지 않은 것이 사실이다. 저자는 출연연구소에 근무하면서 새로 들어오는 학연생(대학원생)들의 Eh-pH 도표에 대한 이해도를 알아보면 이 도표를 이해하고 이용할 줄 아는 학생이 거의 없다는 점을 안타깝게 여겨왔다. 최근에는 단순한 금속 도금이 아니라 나노 분말 합성, 반도체 물질 합성 등 여러 가지 공정기술과 응용기술이 수용액에서의 산화-환원 반응을 이용하고 있기 때문에 Eh-pH 도표의 중요성은 더해가고 있음을 느끼고 있었다. 그러던 중, 일본의 표면처리 학술지인 表面技術 (2013년, 64권 2호)에 'Eh-pH 도표의 표면기술에의 응용'이라는 제하의 소특집이 발간되었다. 이 소특집은 6편의 논문으로 되어 있었다. 저자는 이 소특집을 읽는 순간 이 논문들을 번역하여 표면공학회지에 소개를 하면 도금이나 전기화학을 공부하는 학생들에게 큰 도움이 될 것이라는 생각을 하였다. 본 기술해설 논문은 저자가 이 소특집에 게재된 논문을 번역하고 일부 내용은 저자의 의견으로 가감하여 표면공학회 학생 회원 및 기업의 연구원들에게 소개하기 위하여 저역을 한 것이다. 이 논문은 매 호 한편씩 소개할 예정이며, 원문을 읽고 싶다면 表面技術을 참조하길 바란다.

Keywords : Eh-pH Diagram, Electrodeposition, Electroplating, Acid-Base Reaction

1. 서 론

도금은 주로 수용액 중의 금속 이온을 어떠한 방

법으로 환원 산화시켜 기판표면에 금속, 합금, 금속간화합물 등의 박막을 형성시키는 기술이다. 그러므로 도금은 기본적으로 수용액 중에서 산화-환원 반응을 이용하는 것이다. 또한 도금액을 건류하는 데에도 산-염기 반응이 관련되는 경우가 많다. 수용액 중에서의 금속 이온의 안정성, 착체 형성의 정도 또는 수용액의 pH 제어 등이 그 예라고 할 수 있다.

1938년 벨기에의 Pourbaix는 수용액 중의 화학반응, 특히 부식-방식의 열역학적 배경을 이해하기 위

*Corresponding Author: Kyu Hwan Lee

Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science

Tel: +82-55-280-3545 ; Fax: +82-55-280-2570

E-mail: lgh1636@kims.re.kr

본 논문은 일본 表面技術 64권 2호의 소특집 'Eh-pH 도표의 표면기술에의 응용'을 저역한 것임.

하여 전위-pH 도표 (이하 Eh-pH 도표)를 창안했다. 이것에 관해서는 그의 저서를 포함하여 많은 해설이 있다 [1-3]. 금속 수용액에서의 화학반응을 응용하는 분야 중의 하나인 도금 반응에서도 이러한 개념이 적용될 수 있다. 예를 들어 하루야마(春山) 등은 무전해 도금에 관한 총해에서 Eh-pH 도표의 응용에 대해 설명하였다 [4]. 그러나 실제로 도금 공정을 이해하는 데는 물질이동을 포함한 도금반응의 속도론적 접근이 필요한 경우가 많고, 열역학에 기초를 둔 Eh-pH 도표만을 가지고서는 이해할 수 없는 문제가 많다. 즉, 습식 도금반응의 거동은 열역학과 속도론, 두 가지 모두를 고려한 접근이라야 비로소 이해가 가능하다.

Eh-pH 도표를 여러 가지 반응에 적용하기 위해서는 이 도표의 의미와 한계를 충분히 알고 있는 것이 중요하다. 이를 위해서 이 도표가 어떻게 만들어지는지부터 설명을 시작해야 할 필요가 있다 [2]. 본 고에서는 금속-수용액계에서 Eh-pH 도표를 만드는 방법과 읽는 방법에 관해 설명하고자 한다.

2. 산-염기 반응

수용액 중에서의 여러 반응은 산-염기반응과 산화-환원반응으로 분류된다. Arrhenius는 1884년에 해리이론(전리설)을 제안했다. 이 이론에 의하면 산은 수용액에서 수소이온 (H^+)과 산기(acid radical)의 이온으로, 염기는 수산화이온 (OH^-)과 금속이온으로 해리된다. Ostwald는 질량작용 법칙 (law of mass action)을 산이나 염기의 평형에 적용하여 유명한 희석률 (dilution law)을 제시했다. 이로써 약산, 약염기의 평형을 정량적으로 취급할 수 있게 되었다 [5].

그 후 1923년에 Bronsted와 Lowry는 각각 수산화이온 없이 산-염기반응을 설명할 방법, 즉 양성자(proton)가 중심적인 역할을 하는 산-염기론(Bronsted-Lowry Acids and Bases)을 제안하였다 [6]. 그들은 산을 양성자 공여체 (양성자주게, proton donor), 염기를 양성자 수용체 (양성자받게, proton acceptor)로 정의했다. 그러므로 산-염기반응은 양성자 교환반응이 된다. 그 결과, Arrhenius의 설에서는 특별한 역할을 한 H_2O 는 일종의 산 또는 염기의 역할 밖에 가질 수 없게 된다. 또한, 이 산-염기 이론으로부터 산-염기반응은 수용액에서 비수용액을 포함한 일반용액까지 확장되었다.

반면, 수소 이온이 없는 계 중에서도 산-염기 유사반응이 발견된다. 그래서 Lewis는 1923년 Bronsted와 Lowry 이론에서 양성자가 가지고 있던

특별한 역할을 거론하지 않고 산을 전자쌍 수용체 (electron-pair acceptor), 염기를 전자쌍 공여체 (electron-pair donor)로 정의하는 것을 제창했다[6]. 이것에 의해 산-염기 반응은 배위자 (ligand) 교환 반응이라고 생각할 수 있게 되어 금속 착화물 생성 반응을 이해하기 용이하게 되었다.

전자쌍 수용체인 산과 전자쌍 공여체인 염기 간의 배위공유결합이 형성되는 반응은 Lewis의 산-염기 반응이며, 그 결합과정을 배위(coordination)라고 부르고, 생성물을 배위화합물 혹은 착화물(complex)이라고 한다. Lewis 염기는 기본적으로 Bronsted 염기와 같으며 배위자라고 불린다. 반면 Lewis 산은 Bronsted 산에 비해서 크게 확장된 것이며, 필요조건으로 원자가 전자대 중에서 전자쌍을 받을 수 있도록 전자 궤도가 적어도 한 개 이상 비어 있어야 한다. 이러한 의미에서 단순한 양이온(예를 들어 금속이온)은 Lewis 산이다. 산의 강도, 즉 배위 능력은 a) 양전하의 증가, b) 주기율표의 같은 주기의 원소에 대하여 핵전하의 증가, c) 핵을 둘러싼 전자 수의 감소에 따라 증가한다.

금속 이온은 단좌배위자 (monodentate ligand)와 금속 이온의 배위수에 동일한 숫자로 결합하는 단순한 착체, 예를 들어 $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ 및 $FeCl_4^{2-}$ 와 같이 착체를 생성할 뿐만 아니라 금속이온의 배위권(coordination sphere)의 단 하나의 위치가 아니라 복수의 위치를 점유하는 다좌배위자 (multidentate ligand)와 결합한 착체를 형성하기도 한다. 이러한 착체를 킬레이트 화합물(chelate compound)이라 부른다. 일반적으로 킬레이트 화합물(chelate compound)의 킬레이트 생성 상수(안정도 상수, chelate formation constant)는 단순한 착체의 킬레이트 생성 상수보다 크다.

도금욕 중에 금속 이온 농도의 증가는 전기전도도 및 Nernst의 확산층 내에서의 최대 물질 이동속도를 증가시키고, 고전류밀도에서의 도금이 가능하도록 할 수 있게 하지만 과전압이 적어지므로 전착 조직의 조대화를 초래한다. 반면 금속 이온 농도의 감소는 과전압을 증가시킴으로써 전착 조직을 미세화시키고 균일전착성도 개선된다. 그러므로 도금에서는 금속이온을 착체화하여 유효농도(활동도)를 감소시키는 방법이 자주 사용된다. Cd, Zn, Cu, Ag 등의 도금에 이용되는 시안옥, 피로인산옥 등이 그 예이다.

약산, 약염기의 해리평형은 해리 반응의 평형 상수를 이용하여 정량적으로 설명할 수 있다. 이에 대해 금속 착체의 생성 평형은 해리 반응이 아닌 생성반응으로 간주되어 소위 킬레이트 생성 평형상수라고 기술한다.

3. 산화-환원 반응

수용액 중에서 일어나는 반응 중의 또 다른 하나는 산화-환원반응이다. 산화-환원반응의 평형은 역사적으로 평형상수보다도 전지의 기전력에 관련하여 설명되어 왔다.

산화-환원반응은 산화수가 증가하는 화학종과 감소하는 화학종을 포함하고 있고, 반응식의 양변에 산화수의 합에는 변화가 없다. 즉, 2쌍의 산화-환원 쌍이 포함되어 있고 한쪽은 산화되고 다른 쪽은 환원된다. 다음 식을 예로 들어 설명하면



산화되는 것은 Zn^{2+}/Zn 쌍이고 환원되는 것은 Cu^{2+}/Cu 쌍이다. 그림 1에 나타난 바와 같이 산화-환원 쌍의 산화가 되는 반전지 반응을 왼쪽 전극으로, 산화-환원 쌍의 환원이 되는 반전지 반응을 오른쪽 전극으로 배치한 전지와 같이 생각하면 되며, 아래 식 (2)와 같이 표기한다.



전지 반응식에서 수직선은 전극 계면을, 2중 수직선은 다른 조성의 용액과의 접합면, 즉 용액 계면 (liquid junction)을 나타낸다. 이 전지에서 전류가 외부회로를 통해 오른쪽 전극으로부터 왼쪽 전극으로 흐른다면 식 (1)의 산화-환원 반응은 좌측으로부터 우측으로 자발적으로 진행된다. 만약 전압계의 검은 단자에 좌측 전극을 물리고 빨간 단자에 우측 전극을 물리면 측정된 전지기전력, emf 값은 양수가 된다. 이처럼 산화-환원 반응과 같은 전

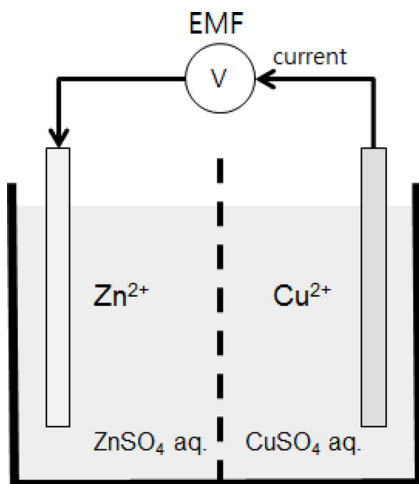


Fig. 1. Schematic diagram for Daniel Cell.

(全)전지반응은 그 기전력의 부호로 반응의 자발적 진행방향을 알 수 있다.

전지의 기전력 emf는 좌·우(L·R)의 전극의 전극 전위 E_R 및 E_L 과 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$emf = E_R - E_L \tag{3}$$

이것은 다음과 같이 생각하면 쉽게 이해할 수 있다. 그림 1에 표시한 전지의 기전력 emf는 그림 2와 같이 그림 1의 전지의 좌우 전극 사이에 제 3의 전극을 2개 삽입하고 두 전지로 나누고 그것들의 전지를 직렬로 배선하였을 때의 두 전지의 합계 기전력 $emf_R + emf_L$ 과 같다. 또한, 그림 3에 표시한 것처럼 제 3의 전극으로 표준수소전극(SHE)을 설치하면, 우측의 전지는 가장 우측의 전극의 전극전위를 정의하는 전지가 된다. 그러므로 emf_R 를 E_R 로 생각해도 좋다. 반면 좌측의 전지는 전극의 배치를 생각하면 가장 좌측의 전극의 전극전위를 정의하는 전지에서 좌우 배치가 바뀐 형태에 해당한다. 그러므로 emf_L 를 $-E_L$ 로 생각하면 된다. 이처럼 문제가 되고 있는(자신이 종이에 쓴) 산화-환원반응식이 포함하는 2쌍

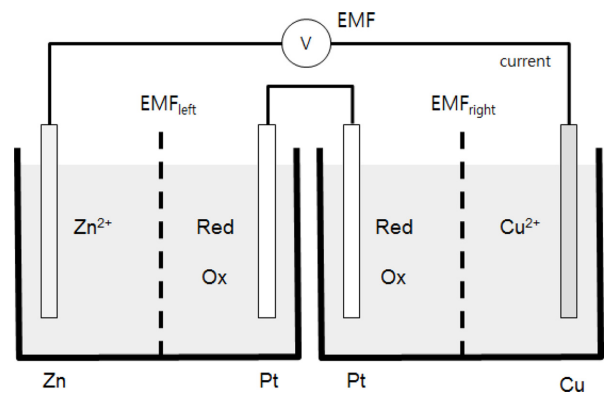


Fig. 2. Two separated cells in series using the third electrode.

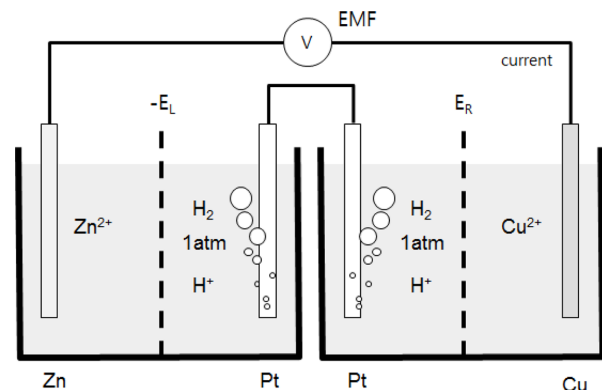


Fig. 3. Electric motive force (EMF) of Daniel cell and electrode potential.

의 산화-환원쌍 중 환원되고 있는 산화-환원쌍의 전극전위를 E_R , 산화되고 있는 산화-환원쌍의 전극전위를 E_L 로 하여 $E_R - E_L (=emf)$ 을 계산하며, 그 수치의 정부로 반응의 자발적 진행방향을 알 수 있다. 이 수치가 양이면 반응은 좌변에서 우변으로, 음이면 반응은 우변에서 좌변으로 진행하게 된다.

위에서 언급한 전지 기전력을 분할하기 위해 생각한 것이 기준 전극이다. 통상 활동도가 1인 수소이온을 포함한 수용액 중에 1기압의 수소가스를 붙여 넣고 거기에 백금흑 전극(platinized platinum electrode)을 담근 표준수소전극을 기준으로 하여, 이 전극에 대해 측정된 표준상태에 있는 각종 산화-환원쌍이 만드는 반전지 반응의 전위(전지의 표준 기전력)를 표준전극전위 E^0 라 칭한다. 이때 임의의 상태에 있는 반전지반응의 전위 E 는 식 (5)의 Nernst 식으로 표시된다 [7].

$$Ox + ne = Red \tag{4}$$

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln a_{Red} / a_{Ox} \tag{5}$$

이 식에서 Ox는 산화체(oxidant), Red는 환원체(reductant)이다. 또 식 (5)의 a는 활동도이지만 근사적으로는 용해되어있는 화학종의 몰 농도로 생각해도 무방하다. 이 식처럼 n개의 전자의 교환으로 정의되는 Ox-Red의 쌍을 서로 켜레 산화-환원쌍이라고 한다. Ox는 전자수용체(electron acceptor), Red는 전자공여체(electron donor)라고 하며 한 쌍의 공여체와 수용체를 포함한 식이 정상적인 반전지반응이 된다.

전극전위는 그 반전지반응에 관계하는 전자의 화학포텐셜(chemical potential)의 부호를 반대로 취한 것($\mu_e = -FE$)으로 생각할 수 있다 [8]. 그러므로 어떠한 방법으로 2쌍의 산화-환원쌍 간의 전자 이동이 허용되는 경우, 전극전위가 낮은 쪽의 산화-환원쌍으로부터 높은 쪽의 산화-환원쌍으로 전자는 자발적으로 이동한다. 즉, 전위가 높은 쪽의 산화-환원쌍이 환원되고, 전위가 낮은 쪽의 산화-환원쌍은 산화된다. 이처럼 전극전위를 이용한 산화-환원 반응의 열역학적 취급은 산-염기반응처럼 평형에 도달한 상태를 논하는 것이 아니라 주어진 조건에서 반응이 어느 쪽으로 진행되는가를 다룬다. 물론 2쌍의 산화-환원쌍의 전위(Nernst식)가 같아지면 평형 상태에 도달했음을 알 수 있다.

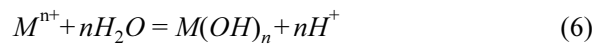
4. Eh-pH 도표

Eh-pH 도표는 전위 E (vs. SHE)를 세로축에, pH

를 가로축으로 하여 어느 전위-pH 영역에서 존재하는 화학종 중에 가장 안정(우세)한 화학종의 존재 영역을 구분하여 나타낸 그림이다 [1]. 즉, 산화-환원반응과 산-염기반응의 주요 제어인자인 전자와 양성자(proton)의 화학포텐셜을 X, Y 양축에 취한 일종의 상태로 해당 수용액계에서 일어날 수 있는 산-염기반응 및 산화-환원-반응을 예측하는 데 유용하다.

Eh-pH 도표를 이용하려면 이 도표가 가지고 있는 의미와 한계를 충분히 아는 것이 중요하며, 이를 위해서는 이 도표를 작성하는 법으로부터 시작하는 것이 바람직하다. 여기에서는 간단하게 금속-수용액계에서 Eh-pH 도표의 작성법에 관해서 설명하기로 한다 [2, 3].

수용액 중에서의 금속 화학종은 산-염기반응 및 산화-환원반응 때문에 그 형태가 변화한다. 예를 들어 다음 식에 표시한 수용액 중의 금속이온 M^{n+} 의 가수분해반응은 산-염기 반응이다.



이 반응의 평형 관계는 평형상수를 이용하여 다음과 같이 표시하는 것이 가능하다.

$$K_1 = (a_{M(OH)_n})(a_{H^+})^n / (a_{M^{n+}})(a_{H_2O})^n = (a_{H^+})^n / a_{M^{n+}} \tag{7}$$

여기에서 물 및 금속 수산화물의 활동도는 1이다. 온도와 압력이 일정하다면 반응의 평형상수 K_1 은 일정하다. 식(7)은 금속이온과 수산화물이 평형한 pH는 온도압력이 일정하다면 금속이온의 활동도에 의존한다는 것을 표시하고 있다. 그러므로 금속이온의 활동도가 정해지면 그 값에 의존하여 반응의 평형 pH는 단 하나로 결정된다. 식(7)의 양변의 로그를 취하면 다음 식을 얻는다.

$$\log K = n \log a_{H^+} - \log a_{M^{n+}} \tag{8'}$$

여기서 pK_1 은 $-\log K_1$ 로 정의되므로

$$npH = pK_1 - \log a_{M^{n+}} \tag{8}$$

이 평형 관계는 세로축에 전위 Eh, 가로축에 pH를 취한 그림 4 (a) 에 수직선 ①로 나타낼 수 있다. 이 선은 Eh-pH 평면을 2개의 영역으로 나눈다. 수직선 ①보다 좌측 영역, 즉 pH가 낮은 영역은 수소이온의 화학포텐셜이 평형화학포텐셜보다 높다. 그러므로 식(6)의 반응은 좌로 진행하기 때문에 금속이온

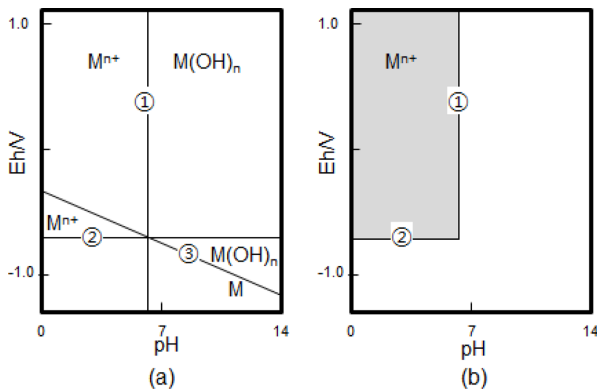


Fig. 4. Equilibrium relationship and M^{n+} stable region in Eh-pH diagram.

이 수산화물보다 안정한 영역에 있는 것을 말한다. 반대로 우측의 영역은 수산화물이 금속이온에 비하여 안정한 영역이 된다.

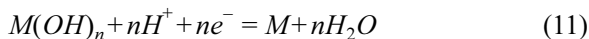
한편, 금속이온 M^{2+} 의 전착반응은 산화-환원반응이다. 이 반응의 평형 관계는 Nernst식으로 표시된다.



$$E_1 = E_1^0 + (2.303/n)(RT/F) \log a_M^{n+} \quad (10)$$

식(10)은 온도, 압력이 일정하면 금속이온과 금속이 평형한 전위가 금속이온의 활동도에 의존한다는 것을 나타내고 있다. 즉, 금속이온의 활동도를 설정하면 평형전위가 단 하나 결정된다. 식(10)의 관계를 그림 4 (a)에 나타내면 그 평형 관계는 수평선 ②가 된다. 이 수평선 ②보다 위쪽 영역 즉, 전위가 높은 영역은 전자의 화학포텐셜이 낮아서 식(9)의 반응은 좌측으로 진행되기 때문에 금속이온이 금속보다 안정한 영역이 되고, 반대로 아래쪽 영역은 금속이 금속이온에 비하여 안정한 영역이 된다.

위에서 언급한 반응 이외에 화학종의 형태는 다음 식에 표시한 것처럼 산-염기와 산화-환원이 조합된 반응으로 변화하는 것도 있다.



$$E_2 + 2.303(RT/F)pH = E_2^0 \quad (12)$$

식(12)에서 온도, 압력이 일정하다면 금속 수산화물과 금속이 평형한 전위는 용액의 pH와 선형적 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 식(12)의 관계를 그림 4 (a)에 나타내면 그 평형 관계는 직선 ③이 된다. 이 대각선 ③보다 위쪽 영역, 즉, 전위가 높은 영역은 식 (11)의 산화체인 $M(OH)_2$ 가 환원체인 M

보다 안정한 영역이 되고, 반대로 아래 영역은 환원체 M이 산화체 $M(OH)_2$ 보다 안정한 영역이 된다.

Eh-pH 도표에서 그려지는 금속이온 M^{n+} 의 안정 영역은, 전자가 2개인 금속이라고 가정하면, M^{2+} 와 이외의 모든 화학종(예를 들어 금속 M, 수산화물 $M(OH)_2$, 금속 수산화물이온 HMO_2^- , 금속산이온 MO_2^{2-} , M^{2+} 보다 원자가가 높은 금속이온 M^{3+} 등) 등이 공통적으로 안정한 영역이 된다. 즉, 최종적으로 안정영역의 경계선은 공통적인 안정 영역을 둘러싼 평형 관계를 표시한 선의 일부를 이은 것으로 완성된다. 그러므로 경계선으로 사용되지 않은 직선 또는 직선 일부는 전부 그림에서 제거된다. 그림 4b의 회색부분은 화학종을 금속 M, 금속아쿠아이온 M^{2+} , 수산화물 $M(OH)_2$ 의 3종류로 한정된 경우를 이러한 절차대로 결정한 금속이온의 안정영역을 나타낸다.

금속이온 이외의 기타 화학종의 안정영역도 같은 방법으로 정할 수 있으며 모든 화학종에 관하여 검토한 결과를 얻은 것이 Eh-pH 도표이다. 이처럼 Eh-pH 도표의 완성으로부터 이 그림은 어떠한 화학종을 선택하느냐에 따라 완성된 그림이 바뀐다. 그러므로 Eh-pH 도표를 작성하는 데 있어서, 그 사용 목적에 맞는 화학종의 선정이 중요하다는 것을 의미한다. 또한, 이러한 것은 각 반응의 평형 관계를 나타내는 선을 결정하기 위해 행하는 용존화학종의 활동도를 설정하는 것에서도 마찬가지로 금속이온을 포함한 수용액으로부터 환원반응 때문에 도금을 하려는 입장(설정활동도는 1 또는 0.1)과 부식-방식처럼 수용액 중에서의 금속이 용해하지 않는 것을 문제로 하는 입장(설정 활동도는 10^{-6})에서는 당연히 용존 화학종의 설정 활동도에 차이가 있는 것은 쉽게 이해할 수 있다. 또한, 이러한 평형 관계를 결정하기 위한 열역학데이터, 즉, 각 화학종의 표준 화학포텐셜의 값에 관해서는 참고문헌에 자세히 기재되어 있다 [9, 10].

Eh-pH 도표는 착물 생성반응을 포함한 경우로 확장하는 것이 가능하다 [3]. 이 반응은 배위자 교환 반응으로 간주할 수 있으며, 앞서 설명한 산-염기 반응 (proton 교환반응) 및 산화-환원반응 (전자교환반응)과 유사한 반응이다. 이 경우에는 수용액 중에서 3종류의 기본입자(proton, 전자, 배위자)의 교환반응을 생각할 필요가 있다. 즉, 지금까지 생각한 산-염기와 산화-환원 쌍이 합쳐진 반응 (proton과 전자의 교환 반응) 이외에도 전자와 배위자의 교환, proton과 배위자의 교환, 또한 proton, 전자 및 배위자의 교환반응이다. 그러므로 착물 생성반응을 포함한 경우의 Eh-pH 도표는 새로운 pL ($pL = -\log a_L$; L은 배위자)이라는 양을 도입하고 용존 화학종

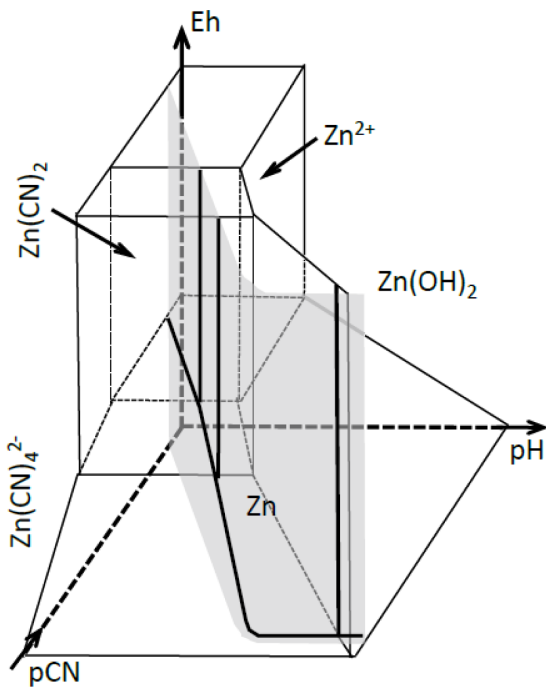


Fig. 5. Eh-pCN-pH diagram for Zn-CN-H₂O system at 298K.

의 활동도를 파라미터로 하여 전위, pL, pH의 서로 직교하는 3개의 좌표축에서 구성되는 입체 공간에 각 화학종의 안정영역을 고찰하는 것을 의미한다.

그림 5는 온도 298K에서 Zn-CN-H₂O계의 전위-pCN-pH 입체 도를 표시한 것이다. 그러나 이러한 입체상태도를 활용하는 것은 불편하므로 보통은 어느 조건에서 이 입체상태도를 절단한 단면이 이용되고 있다. 우리가 취급하는 계는 배위자양이 일정한 경우가 많다. 일반적으로 배위자는 수용액 중에서 염기로 작용하고 예를 들면 CN⁻이온은 Lewis 산인 H⁺와 결합하여 HCN을 생성하는 것 외에, 마찬가지로 루이스산인 금속이온과 착물을 만든다. 그러나 많은 연구자에 의해 유리 CN⁻와 HCN의 농도의 합이 전 배위자농도 A_T와 같다고 하는 근사가 사용되고 있다. 그때;

$$[HCN] + [CN^-] = A_T \tag{13}$$

반면, HCN이 전리(전기해리)평형은;

$$K_a = [H^+][CN^-]/[HCN] \tag{14}$$

식(13), (14)로부터 [HCN]을 제거하고 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$pH + pCN = pK_a - \log A_T + \log(1 + 10^{pH - pK_a}) \tag{15}$$

이 식은 pH와 pCN은 각각 독립적으로 움직일 수 없다는 것을 나타내고 있다. 식(15)는 보기에 복잡한 형태를 하고 있지만, pH와 pK_a의 대소관계에 의해 다음과 같이 간단화 할 수 있다.

pH < pK_a - 1 일 경우

$$pH + pCN = pK_a - \log A_T \tag{16}$$

pK_a - 1 < pH < pK_a + 1 일 경우,

$$pH + pCN = pK_a - \log A_T + \log(1 + 10^{pH - pK_a}) \tag{17}$$

pK_a + 1 < pH 일 경우,

$$pCN = pK_a - \log A_T \tag{18}$$

그러므로 유리 CN⁻와 HCN의 농도의 합에 해당하는 전배위자 농도 A_T가 일정한 조건으로는 그림 5에 표시한 입체상태도의 굵은 칸막이 형태의 단면을 활용하게 된다. 곡면에서 사물을 생각하는 것은 곤란하기 때문에 실제에서는 이 단면을 Eh-pH 도표면에 투영한 그림을 만들고 Eh-pL-pH 도표로 활용하고 있다.

5. Eh-pH 도표와 금속 전해석출

수용액으로부터의 금속의 석출 현상 즉, 금속의 도금이나 공업규모의 금속 전해정제-채취에 관한 금속의 전해 석출 (전석, 전착 등, 도금 반응을 위주로 설명하므로 이후 전착이라 표기함) 현상은 비가역 과정이며 열역학에 기초를 둔 평형이론으로부터 배우는 것에는 한계가 있지만, 금속의 부식현상을 Eh-pH 도표에 기초하여 고찰하는 것과 같은 의미에서 일어날 수 있는 현상을 평형이론으로부터 생각해보자 [11].

표준전극전위 E⁰가 양의 값을 가지는 귀금속, 예를 들어 금(Au), 은(Ag), 동(Cu), 등에 관해서는 우선 수소가스 발생을 생각할 필요는 없다. 이에 반해 납(Pb)이나 주석(Sn)은 비교적 이온화 경향이 크고, 이들의 수화금속이온이 금속으로 환원되는 반전지반응의 표준전극전위 E⁰(환원전위, V vs. SHE)는 음수로 값은 각각 -0.13 V, -0.14 V이다 [6]. 반면, 수소이온이 수소가스로 환원되는 표준전극전위 E⁰는 0V (vs. SHE)이기 때문에 납과 주석의 염을 포함한 산성 수용액으로부터 그 금속을 전석시킬 때 항상 수소가스 발생과의 경쟁을 생각하지 않으

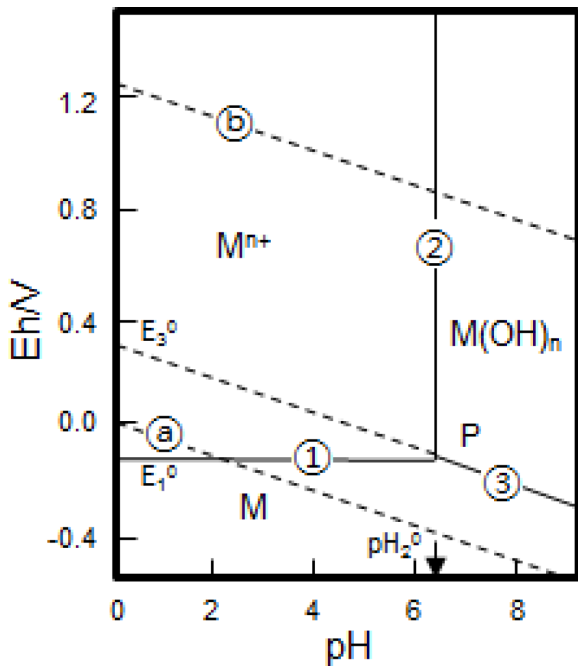


Fig. 6. Acidic region of Eh-pH diagram for M-H₂O system.

면 안 된다. 이 경우의 전류효율은 각각의 금속의 전석에 어느 정도의 과전압이 필요한지 또한 그 금속에서의 수소과전압은 어느 정도의 크기인지에 관계하기 때문에 실험에서 추정할 순 없지만 어쨌든 수소가스 발생은 피할 수 없다.

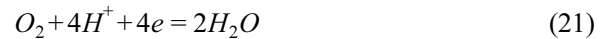
그림 6은 온도 298K에서 어떤 금속 M-수용액계의 전위-pH도에서 산성 영역 일부를 나타낸 것이다. 수소가스 발생의 전극전위는 수용액의 pH가 커지면 60 mV/pH로 저하하지만 금속의 석출의 전극전위는 pH에 의해 변하지 않는다. 그러므로 산성 용액에서는 금속 석출의 표준전극전위가 수소 발생의 표준전극전위보다 약간 아래에 있지만, pH가 증가함에 따라 금속석출의 전극전위와 수소가스 발생의 전극전위의 위치 관계는 반대로 될 수도 있다. “반대로 될 수도 있다”라고 말하는 것은 수용액의 pH를 증가시키면 일반적으로 수화금속이온은 가수분해 때문에 수산화물로 침전하기 시작하기 때문에 예를 들어 수화금속이온의 농도가 1 mol/L인 수용액을 어느 pH까지 유지하는 것이 가능한지 바로는 알 수 없기 때문이다. 앞서 설명한 전극전위는 어느 것이나 평형전위 즉 열린회로 전위이다. 전해 시에는 회로에 전류를 흘리기 때문에 외부전원에 의해 전극전위는 평형전위로부터 과전압만큼 이동한다. 이 외부로부터의 전류에 의한 과전압이 너무 크지 않아 수소발생 전위보다 낮아지지 않는다면 금속이온은 전류효율 100% (수소가스 발생을 수반

하지 않고)로 석출될 수 있다.

그림 6을 좀 더 자세히 설명을 하기로 한다. 그림 중의 직선 (a) 및 (b)는 각각 다음 식에 표시한 물의 분해에 의한 수소가스의 발생 및 산소 가스의 발생의 직선이다.



$$E = -0.060pH \quad (20)$$



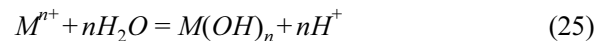
$$E = 1.23 - 0.060pH \quad (22)$$

직선 (1)은 다음 식에 나타낸 금속수화물이온 Mⁿ⁺와 금속 M 사이의 반응 및 그 평형 관계를 나타낸다.



$$E_1 = E_1^0 + (0.060/n) \log[M^{n+}] \quad (24)$$

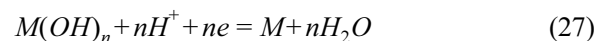
그림 6의 직선 (1)은 금속수화물 이온농도 [Mⁿ⁺]가 1 mol/L의 조건에서 식 (24)를 그린 것이지만 그 농도가 낮아질수록 직선 (1)의 위치가 낮아진다. 즉, [Mⁿ⁺]가 1/10이 되면 60/n mV 감소한다. 직선 (2)는 수화금속이온과 수산화물 사이의 반응 및 그 평형 관계를 나타낸다.



$$pH = pH_2^0 - (1/n) \log[M^{n+}] \quad (26)$$

직선 (2)는 직선 (1)과 마찬가지로 [Mⁿ⁺] = 1 mol/L의 조건에서 그린 것이다. 이 식에서 표시한 금속수화물이온의 가수분해반응의 평형 pH는 수화금속이온농도 [Mⁿ⁺]가 작아지면 pH가 높은 방향 즉, 우측으로 이동한다. 즉, [Mⁿ⁺]가 1/10이 되면 (1/n) pH 단위만큼 우측으로 이동한다. 다시 말하면 이 직선 (2)는 pH를 어느 값으로 설정하였을 때의 수산화물의 용해도를 나타낸다. 그러므로 그림에 표시한 직선 (2)의 pH (즉, 식(26)의 pH₂⁰)에서 금속이온농도 1 mol/L의 수용액에서 수산화물이 침전한다고 생각해도 좋다.

직선 (3)은 다음에 표시한 금속과 수산화물의 2개의 고상 간의 불균일반응과 그 평형 관계를 나타낸다.



$$E_3 = E_3^0 - 0.060pH \quad (28)$$

2개의 고상 간의 불균일 반응에 관계하는 이 직선은 pH가 1씩 증가할 때마다 60 mV 저하된다. 그러므로 직선 ③과 ①은 서로 평행하다. 희석한 수화 M^{n+} 이온을 포함한 수용액에 금속 M을 침지하고 그 전극전위를 직선③보다 위로하면 금속은 용해된다. 또한, 그 농도가 상승하면 금속표면에 수산화물 $M(OH)_n$ 이 발생하는 것을 나타내고 있다.

직선 ①, ②, ③은 반드시 한 점 P에서 교차한다. 수화금속이온의 농도가 변화할 때의 직선 ①, ②의 움직이는 방법과 직선③의 기울기를 비교하여 알 수 있듯이 직선 ①, ②의 교점 P는 직선 ③ 위에서 움직인다.

이상과 같이 그림 6의 직선 ①, ②, ③에 관한 고찰에서부터 다음을 말할 수 있다. 즉 수화 M^{n+} 이온을 포함한 수용액으로부터 금속 M이 100%의 전류 효율로 전석이 가능한지 아닌지는 그림의 점 P가 직선 ①보다 위에 있는지 아닌지로 판단된다. 수화금속이온농도 $[M^{n+}]$ 가 변하면 점 P는 직선 ③ 위에서 움직이기 때문에 어떠한 값의 $[M^{n+}]$ 의 수용액에서도 직선 ③이 직선 ①보다 위에 있다면 좋은 것이다. 이것은 직선 ③과 ①이 서로 평행인 것을 생각하면 E_3^0 (pH=0에서 E_3 의 값)이 양수이면 용액에서의 금속농도 $[M^{n+}]$ 의 값에 상관없이 전류 효율 100%에서 이 금속전착이 가능한 pH영역이 존재하는 것을 의미한다. 금속 전착의 표준전극전위 E_1^0 이 음수이면 수소가스의 동시 발생은 피할 수 없다. 마찬가지로 금속에 따라 결정이 되는 E_3^0 값이 양수 혹은 음수냐에 의해 $[M^{n+}]$ 나 pH에 따른 전착 거동이 다르다는 것을 Eh-pH 도표로부터 예측가능하다.

그림 7에 금속-수용성의 산성 영역의 Eh-pH 도표를 앞서 설명한 E_3^0 , E_1^0 , pH_2^0 의 값의 조합에서 특징지어지는 3개의 그룹으로 분류하고 비교하여 나타내었다. 이 그림에서는 온도 298K, 용존화합종의 농도는 1 mol/L을 가정하였다. 그룹 I에는 Ag, Cu, Bi, Sb가 속하고 $E_3^0 > E_3^0 > 0$ 가 성립하기 때문에 강산성 조건에서도 전류 효율 100%의 전석이 가능하다. 또한, 그룹 II에는 Tl, Pb, Ni, Co, Cd이 속하고 $E_3^0 > 0 > E_1^0$ 이기 때문에 제한된 pH 범위에서 전류 효율 100%의 전석이 가능하다. 한편 그룹III의 Fe, Sn, In, Zn, Mn에서는 $0 > E_3^0$ 이기 때문에 전류 효율 100%의 전착은 불가능하다.

동일한 그룹에서도 도금되는 금속의 석출 과전압과 수소과전압에 따라 도금 용액 혹은 도금 조건이 달라지기도 한다. 가장 널리 사용되는 Ni의 경우, 그룹 II에 속한다. Ni은 자신의 석출과전압은 크고 수소과전압은 작다. 그러므로 효율 향상을 위해 강산보다는 약산성 쪽의 pH가 유리하지만 작은 수소과전압으로 인해 전착이 되는 계면에서는 pH가 상승하여 수산화물의 석출이 발생한다. 그러므로 Ni의 전착에서는 붕산과 같은 pH 완충제를 첨가한 pH가 높은 수용액(와트욕의 경우 약 pH=4.5)을 사용한다. 높은 전류 효율의 Ni이 전착을 원한다면 제한된 pH 범위에서의 전착이 불가피하다. 그러나 동일 그룹 II에 속한 Pb는 강산성 용액을 사용한다. 이것은 Pb 표면에서의 수소 과전압이 매우 크기 때문에 전 pH 영역에서 전착이 수소발생에 우선하기 때문에 Pb의 용해도가 큰 강산성 영역이 유리하다. Sn도 그룹 III에 속하지만, Sn^{2+} 이온은 pH가 높아짐에 따라 급격히 용해도가 낮아지고 (즉, pH_2^0 가 낮음) Pb와 마찬가지로 자신의 석출과전압에 비해 그

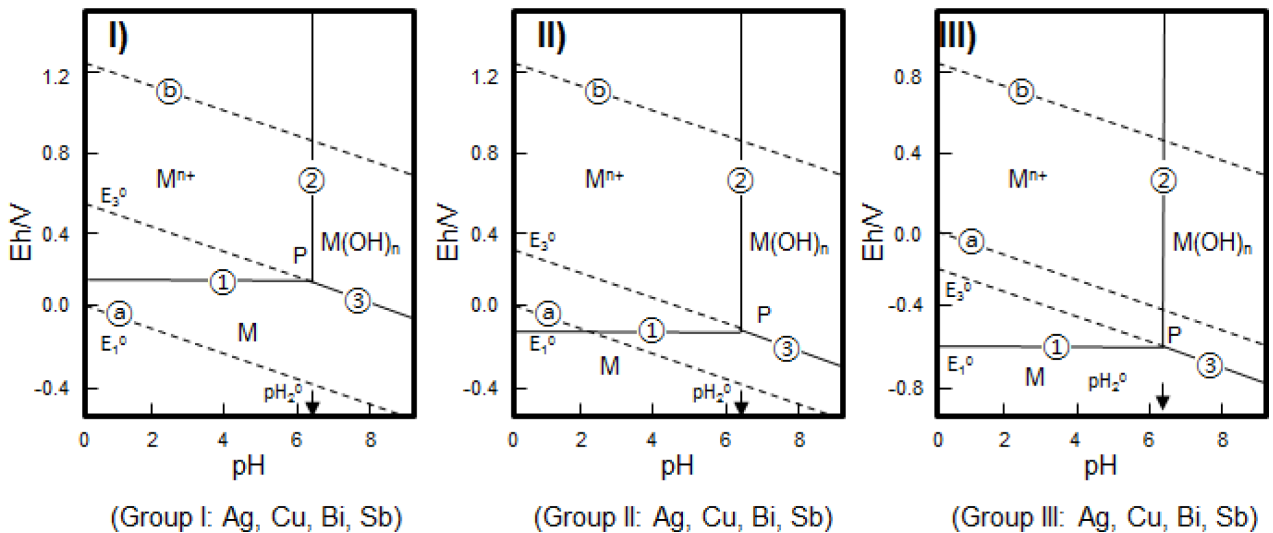


Fig. 7. Three types of Eh-pH diagram for M-H₂O system with regard to electrode potential.

표면에서의 수소과전압이 훨씬 크기 때문에 용액은 강산성이 유리하다.

한편, 금속에 따라서는 알칼리 영역에서도 상당한 용해도가 있어 알칼리 수용액으로부터의 전착을 행하는 경우가 있다. 특히 양쪽성 원소인 아연이나 주석에서 Na_2ZnO_2 나 $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용액으로부터의 아연도금이나 주석 전해추출 등이 그 예이다. 이러한 경우 $E_3^0 > 0$ 가 되면 수소가스의 동시 발생을 피할 수 있어 높은 전류효율과 고속도금이 가능하다.

또한, 금속이온 M^{n+} 를 포함한 수용액으로부터의 불용성 양극을 사용한 전착반응에서 이론적 분해전압은 음극에서의 금속의 석출, 양극에서의 산소 가스 발생에 해당되기 때문에 그림에서 직선 ⑥와 직선 ①과의 차이가 된다. 그러므로 이론 분해전압은 pH가 높아질수록 작아진다.

6. 결 론

수용액 반응을 이해하는 데 도움이 되는 Eh-pH 도표를 설명하기 위해, 산-염기반응과 산화-환원반응의 평형 관계와 화학종의 형태와의 관계부터 시작하여 화학종의 안정영역 의미를 중심으로 Eh-pH 도표의 작성법을 설명하였다. 마지막으로 수용액 중의 금속전착의 특징을 Eh-pH 도표에 기초하여 설명하였다. Eh-pH 도표를 여러 가지의 반응에 응용하기 위해서는 이 그림의 의미와 한계를 충분히 아는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 이 도표를 작성하는 것부터 시작하는 것이 필요하다. 전기화학이나 부식, 표면공학 과목을 배운 학생들은 한번쯤은 작성을 해 보았겠지만, 그렇지 않은 경우 간단한 계를 정하여 Eh-pH 도표를 스스로 만들어보길 바란다. 또한 가격이 비싸긴 하지만 상용 소프트웨어

어(HSC Chemistry, Qutotec사)도 있어 쉽게 Eh-pH 도표를 표준상태 이외의 상태에서도 용이하게 작성할 수도 있다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부 전략적핵심소재기술개발사업 (과제번호 10043789)의 연구비로 작성되었고, 정확한 번역을 도와주신 INCRENO의 김상호 박사와 편집을 도와준 김민경 연구원께 감사함을 전합니다.

References

- [1] M. Pourbaix, *Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions*, Edward Arnold & Co., 1945
- [2] 久松敬弘, 増子 昇; *金属*, 29 (1959) 213, 284, 385.
- [3] 増子 昇; *電気化学*, 27 (1959) 365.
- [4] 大野 淑, 春山志郎, *無電解めっきの電気化学*, *日本金属学会報*, 20, 12, (1981) 979.
- [5] 田中元治; *酸と塩基*, 裳華房 (1975).
- [6] H. Freiser, Q. Fernando, *Ionic equilibria in analytical chemistry*, John Wiley & Sons Inc; First Edition (1963).
- [7] 守永健一, *酸化と還元*, 裳華房 (1975).
- [8] 栗倉泰弘; *OKUNOTOP TECHNO FOCUS*, 27, 12, (2002.) 1.
- [9] W. M. Latimar, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd. Prentice-Hall Inc., (1952).
- [10] A. A. Frost, *Oxidation potential-free energy diagrams*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, (1951) 2680.
- [11] 高橋正雄, 増子 昇, *工業電解の化学*, *アグネ*, (1979) 121.