

## 전해질 용액에서 자연대류에 의한 물질전달

이종대\* · 최창균

\*충북대학교 공과대학 화학공학과  
서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 6월 13일 접수, 1992년 9월 9일 채택)

## Mass Transfer by Natural Convection in an Electrolytic Solution

Jong Dae Lee\* and Chang Kyun Choi

*\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University,  
Cheong Ju 360-763, Korea*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University,  
Seoul 151-742, Korea*

(Received 13 June 1992; accepted 9 September 1992)

### 요 약

황산구리-황산용액 중의 구리이온이 구리전극에 도금되는 실험에서 자연대류 발생시점과 물질전달특성을 조사하기 위하여 한계전류방법이 적용되었다. 실험결과로부터  $2000 \leq Sc \leq 3000$ ,  $10^8 \leq Ra \leq 10^{12}$ 인 범위에서 무차원 임계시간과 Rayleigh수와의 상관관계를 구하였으며, 실험에서 얻은 임계시간은 등온가열시 얻은 임계시간보다 4배 정도 큼을 알 수 있었다. 이러한 차이는 열전달에서 기존의 실험결과들과 비교할 때 나타난 경향과 유사하다. 전기도금계에서 물질전달 상관식은 본 연구에서 얻은 실험결과 뿐만 아니라 기존의 실험결과들과 잘 일치하였다.

**Abstract**—In experimental electroplating copper ion on copper electrodes from  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  solution, the limiting current technique was used in order to investigate the critical time of natural convection and characteristics of mass transfer. A correlation of the critical time vs. the Rayleigh number was depicted experimentally for  $2000 \leq Sc \leq 3000$  and  $10^8 \leq Ra \leq 10^{12}$ . It is found that experimental values of the critical time are about four times larger than theoretical values in the isothermal heating system. This trend is consistent with that of heat transfer. The present mass transfer correlation represents favorably not only the experimental data of this study but also the existing experimental data.

### 1. 서 론

전기도금시 금속이온이 전극표면에 석출되는 것에 의하여 발생하는 농도차는, 불안정한 밀도구배를 형성하여 자연대류를 발생케 한다. 실제 전기도금과 관련된 화학공정에 있어서 제품의 고순도 미세화에 따른 자연대류의 영향은 상당히 중요한 인자라고 알려져 있다. 이러한 전달현상을 해석하기 위하여 전기화학적 방법을

적용하면 측정과 제어가 용이하기 때문에 이에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.

전기화학 분야에서 초기의 연구들은 자연대류와 같은 유동의 영향을 무시한 채 전극반응 등에 대한 연구가 이루어져 왔다. 한계전류를 이용한 전달현상에 대한 연구가 최초로 Levich[1]에 의하여 시도되었다. 이후 Agar [2]는 전기화학분야에서 물질전달 상관식이 열전달에서 도출된 상관식과 유사성이 있다는 것을 지적하였으며,

Ibl[3]이 한계전류방법을 이용하여 얻은 물질전달 상관식을 정리하였다. Wagner[4]는 자연대류 조건하에서 수평전극에 대한 한계전류를 측정하였으며, Eigenberg 등[5]도 역시 자연대류 조건에서 한계전류에 대한 유체역학적 인자들의 영향을 실험적으로 결정한 바 있다.

전기도금계에서 물질전달현상은 Tobias와 Fenech[6]가 한계전류방법에 의거 여러 조건의 변화가 있을 때 한계 전류 밀도 변화를 실험하였다. 이들의 실험결과에 따르면 전기이동효과에 의하여 전극표면에서 이온의 농도가 영이 되지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 전기장 내에 발생하는 전기이동효과에 대한 영향은 Selman과 Newman[7], Selman과 Tavakoli-Attar[8]에 의하여 연구되었으며, 이러한 전기이동효과는 과량의 비활성 전해질을 첨가함으로써 줄일 수 있음이 밝혀졌다[9]. 또한 전기도금계에서 유동양상과 Rayleigh수의 관계에 대한 실험이 Wragg와 Loomba[10], Patrick과 Wragg[11]에 의하여 수행되었다.

자연대류 발생시점에 대한 전기도금실험에서 Patrick과 Wragg는 undershoot시간을 임계시간으로 정의하고 Rayleigh수와 임계시간과의 실험관계식을 제시하였다. 같은 계에 대하여 Inoue 등[12], Kim 등[13]은 자연대류 발생시점에 관한 실험을 수행하여 자연대류가 유발되는 임계조건을 구하였다.

본 연구에서는 황산구리와 황산 전해질 용액 중에서 구리 이온이 전극에 도금되는 계를 선택하여 농도차에 의하여 발생하는 자연대류 발생시점과 물질전달 실험을 수행하고 이를 기존의 실험 및 이론 결과들과 비교하였다. 또한 전기도금계에서 물질전달 특성을 나타낼 수 있는 상관식을 제시하였다.

## 2. 전기 도금 실험

### 2-1. 전기화학계

본 연구에서는 농도차에 의한 자연대류 발생시점과 물질전달 실험을 하기 위한 계로써 황산구리-황산 용액 중에서 구리이온이 구리전극에 이동, 도금되는 전기화학계를 선택하였다. 구리이온이 도금되는 이러한 전기화학계는 용해도가 좋으며 화학적으로 안정하며, 전극표면에서 가용성 산물을 생성하지 않는 장점이 있다. 또한 구리도금이 일어날 때 모액과 전극표면사이의 밀도차이가 커서 자연대류를 발생시키는 추진력이 크며, 전극표면에서 반응속도가 빨라서 본 연구에 적합한 것으로 생각된다.

수평으로 설치한 구리전극 중 상부에 위치한 양극에서는  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$ 와 같은 산화반응이 일어나게 된다. 또한 음극에서는 전해질 용액 중의 구리이온이 전

극표면에 도금되는  $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  같은 환원반응이 일어나며, 전극주위에서 용액의 밀도차가 형성된다. 이와 같은 밀도차는 시간에 따라 발달하여 유체층의 불안정성이 임계값 이상으로 증가하면 자연대류가 발생한다. 이 때 전극사이를 흐르는 전류값은 전극계면에 있어서 물질전달 속도와 관계되어진다.

수평면 상에 위치한 유체층의 하부면을 가열하거나 또는 상부면을 냉각시키는 경우 유발되는 자연대류는 온도차이에 의한 불안정한 밀도구배를 형성하는 것에 의하여 야기된다. 중력장 하에서 불안정한 밀도구배는 온도차이 뿐만 아니라 농도차이에 의해서도 생성되며, 농도차이에 의하여 발생하는 자연대류는 물질이동 과정에서 생기는 계면교란의 원인 중의 하나라고 생각되어 진다. 따라서 Soret효과나 Dufour효과를 무시한다면, 농도차이는 밀도형성 구배의 형성에 관여할 뿐, 본질적으로는 온도구배에 의한 자연대류와 같다. 이 경우 열전달에서 사용되는 Prandtl수가 Schmidt수로, Nusselt수를 Sherwood수로 대체된다. 물질전달계에 사용되는 중요한 매개변수는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (1)$$

$$\text{Ra} = g \frac{\partial \rho}{\partial C} \Delta C d^3 / \mu D \quad (2)$$

$$\text{Sh} = kd/D \quad (3)$$

여기서  $D$ 는 확산계수이고,  $k$ 는 개별물질전달계수를 의미한다.

### 2-2. 한계전류를 이용한 개별물질전달계수

일반적으로 전기화학계에서는 물질전달 실험을 수행함에 있어서 한계전류기법을 이용한다. 본 연구에서는 이러한 한계전류를 측정된 전형적인 결과를 Fig. 1에 도시하였다.

구리전극사이의 전위차가 증가할수록 두 전극 사이의 흐르는 전류의 양은 초기에 증가하다가 전위차가 어느 한도를 넘게 되면 전류의 변화는 거의 나타나지 않는 상태가 된다. 이와 같이 전위차의 상승에 대하여 전류량의 증가가 거의 없는 상태를 한계전류라 하는데 한계전류는 주어진 조건하에서 구리이온의 반응속도가 최대인 경우를 나타내며, 이 때 반응속도는 물질전달속도에 의하여 제어된다. Fig. 1에서 한계전류는 0.11-0.34 V 전압 범위에서 9.17 mA/cm<sup>2</sup>임을 알 수 있고, 따라서 전기도금 실험은 이 전압범위에서 수행된다.

전극표면 반응시 Faraday법칙에 의해 전류밀도  $I$ 는 반응이온의 몰속에 비례하게 되며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

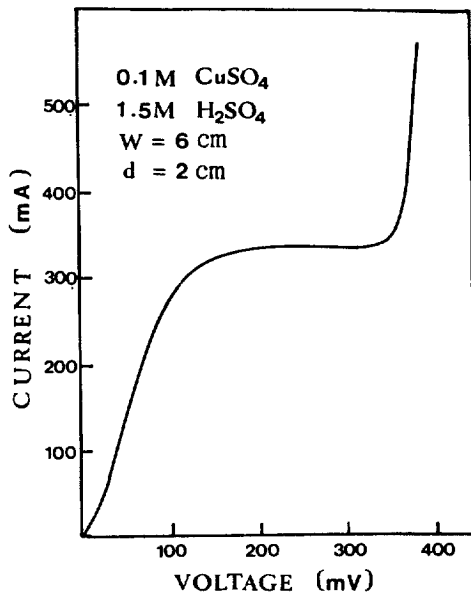


Fig. 1. Experimental result of voltage-current curve.

$$SI = nFN \quad (4)$$

여기서  $F$ 는 Faraday 상수(96487 C/mol),  $S$ 는 전극에서  $n$ 개의 전자가 이동하는데 필요한 이온수,  $I$ 는 단위 면적당 전류,  $N$ 은 물속을 나타낸다. 본 연구에서 사용된 전해질 용액에서  $S$ 는  $I$ 이며,  $n$ 은 2가 된다.

모액과 전극표면에서의 농도차이를 알 때 물속은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$N = k(C_b - C_s) \quad (5)$$

이 때  $C_b$ 는 모액의 농도,  $C_s$ 는 전극표면의 농도이다.

한계전류방법을 적용하면 전극표면에서 반응물의 농도는 0이 된다. 그러나 실제적인 실험결과[6]에 의하면 전기이동효과에 의하여 전극표면의 농도가  $1/5 C_b$ 만큼 유지됨을 알 수 있다. 따라서 (4)와 (5)식에 의하여 개별물질전달계수는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$k = \frac{I_{lim}}{4nFC_b} \quad (6)$$

이 때  $I_{lim}$ 은 한계전류밀도를 나타낸다.

### 2-3. 실험장치 및 절차

불안정한 밀도구배에 기인하여 발생하는 자연대류에 대한 연구에서는 시료의 정밀한 물리적 특성이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 물리적 특성치가 잘 알려져 있는 황산-황산구리계를 선택하였다. 실험에서 황산구리 농도변위는 0.01 M-0.4 M이었으며 전기이동효

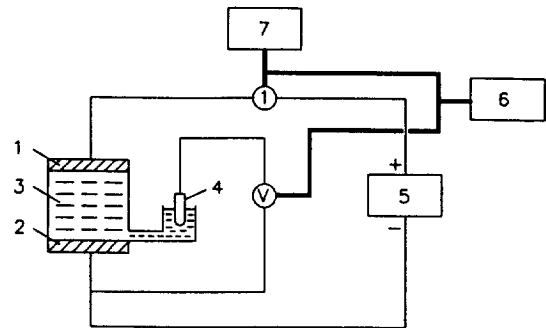


Fig. 2. Experimental apparatus.

- |                        |                 |
|------------------------|-----------------|
| 1. Anode               | 5. Potentiostat |
| 2. Cathode             | 6. X-Y plotter  |
| 3. Electrolyte         | 7. t-Y recorder |
| 4. Reference electrode |                 |

과를 줄이기 위해 1.5 M의 황산을 사용하였다. 황산구리와 황산의 농도에 따른 물리적 특성치는 Fenech와 Tobias[6]가 제시한 먹굽수 형태를 사용하였으며, 이와 같은 물성치로는 22°C 에서  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  이내의 오차를 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

실험장치에 대한 개요는 Fig. 2에 도시하였다. 전해질 용액이 들어있는 전해조는 높이가 1-7 cm, 너비가 2-8 cm인 사각기둥 형태의 투명한 아크릴수지로써 전해조 상하부면에 전극의 역할을 하는 구리판이 수평으로 설치되어 있다. 전해조 옆면에서는 공기배출과 용액주입을 위해 3 mm인 두 개의 구멍을 만들었으며 아크릴과 구리판 사이를 1 mm인 실리콘 고무를 사용하여 밀폐시켰다. 전원공급과 전류측정을 위해 Bank Electronik의 Potentio-Galvano-Scan Wenking Model PGS81을 사용하였으며 비교전압을 측정하기 위하여 표면전극으로 Calomel 전극을 사용하였다. 한계전류의 측정을 위해 x-y plotter를 사용하였으며, 자연 대류 발생시점을 측정하기 위해 t-y 기록계를 사용하였다.

측정은 위에서 설명된 장치와 시료를 사용하여 아래와 같은 순서로 수행하였다.

(1) 구리전극은 가는 사포(No. 1500)로 연마하고, 초음파 세척기를 이용, 아세톤으로 유기물을 제거한 후 증류수로 세척한다.

(2) 전해조를 설치한 후, 전해질 용액을 기포가 남지 않도록 주입한다.

(3) 비교전극을 설치한 후 평형전위차에 도달할 때까지 기다린다.

(4) Potentiostat의 초기전위차를 평형전위차로 조정 한 후 scan rate를 1 mV/sec의 속도로 전위차를 증가시키면서 동시에 X-Y plotter를 이용하여 전위차(X)와

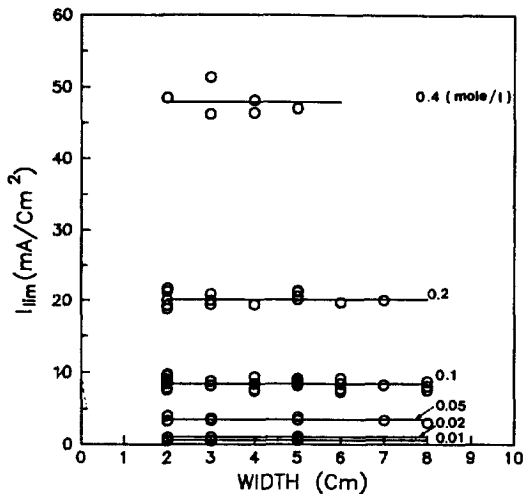


Fig. 3. Limiting current vs. width.

전류(Y)를 기록한다.

(5) 전위차를 증가시켜 음극표면에서 수소가 발생하면 실험을 마친다.

전기화학계에서는 구리이온의 전극반응에 의하여 음극계면 부근의 용액의 밀도는 작아지지만 양극계면 부근의 밀도는 반대로 커진다. 따라서 상부 구리전극을 음극으로 하고 구리전극을 양극으로 하여 실험을 행하는 경우, 안정된 밀도성층이 형성되기 때문에 자연대류는 일어나지 않고 확산에 의하여 물질전달이 일어난다. 반대로 상부전극을 양극, 하부전극을 음극으로 하는 경우 불안정한 밀도성층이 형성되기 때문에 자연대류가 발생한다. 본 연구에서는 확산실험과 자연대류실험을 두 극의 위치를 바꾸어 같은 절차로 다음과 같이 수행하였다.

(1) 한계전류측정방법의 1-3까지를 반복한다.

(2) 극간의 전위차를 한계전위영역의 전압으로 Potentiostat를 조정하고 t-y 기록계를 이용하여 시간의 경과에 따른 전류값을 기록한다.

(3) 자연대류 발생실험을 기록계에서의 전류값이 정상상태의 전류값에 도달하면 마치고 확산 실험은 전극표면에서 수소가 발생하면 마친다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1. 한계전류와 개별물질전달계수

황산구리 0.01 M-0.4 M에 대해서 높이를 1-7 cm로, 전극폭을 2-8 cm로 변화시키면서 한계전류를 측정하였다. 본 연구에서 실험을 통하여 얻은 대표적인 한계전류밀도의 측정결과를 Fig. 3에 도시하였다.

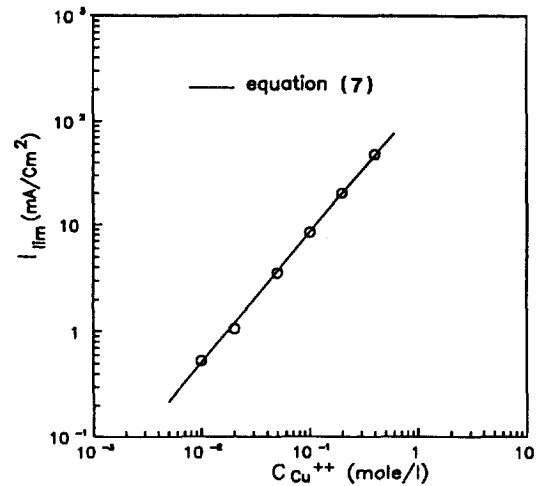


Fig. 4. Effects of bulk concentration on the limiting current.

그림에서 나타난 바와 같이 일정한 농도에서 한계전류밀도는 전극폭의 변화에 따라 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 Fenech와 Tobias[6]가 보고한 바와 같이 전극폭이 2 cm 이상인 경우에는 전극폭에 따른 한계전류밀도의 변화가 거의 없다는 것과 일치한다.

물질이 전달되는 속도와 관계되는 한계전류밀도는 실험에서 모액농도에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 모액의 농도와와의 관계를 알기 위하여, 각 농도에서 평균한계전류밀도를 구하면 한계전류밀도는 오차범위  $\pm 6\%$  이내에서 다음과 같이 표시된다.

$$I_{lim} = 146.2 C_b^{1.24} \quad (7)$$

Fig. 4는 이와 같은 관계를 잘 나타내고 있다. 이에 대하여 Fenech와 Tobias[6]는 그들의 실험결과로부터 한계전류밀도  $C_b^{1/3}$ 에 비례하는 경향을 보인다고 보고하였으나 모액농도에 대한 정확한 관계는 제시하지 못했다. 또한 개별물질전달계수는 (7)식으로 주어진 한계전류밀도를 (6)식에 대입함으로써 아래와 같이 표시된다.

$$k = 9.47 \times 10^{-4} C_b^{0.24} \quad (8)$$

위의 관계로부터 모액농도가 증가할수록 개별물질전달계수가 커진다는 것을 알 수 있고 이는 물질이동이 증가함을 의미한다. 이와 같은 경향은 Fig. 5에 도시되어 있다.

#### 3-2. 자연대류 발생시점

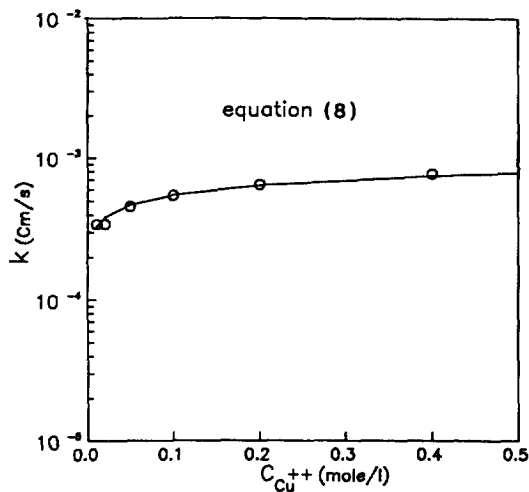


Fig. 5. Effects of bulk concentration on the individual mass transfer coefficient.

본 연구에서는 한계전류값을 갖는 전압범위에서 확산 실험과 자연대류 실험을 실시하였다. 시간에 따른 확산과 자연대류 실험에서의 전형적인 전류변화를 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 나타나듯이 확산실험에서 전류는 초기에 급격히 증가한 후 계속 감소하지만 자연대류 실험에서는 다소 다른 경향을 보인다. 자연대류 실험에서 전류는 실험 초기에 급격히 증가한 후 감소하여 최저값을 보이고 다시 증가하여 최대값을 보인 후, 다시 감소하여 시간에 따라 거의 일정한 값을 나타낸다. 이때 최저값과 최대값을 나타내는 시간을 각각 undershoot time, overshoot time이라고 한다.

그림에서 나타낸 바와 같이 자연대류 실험시 전류량은 실험결과와 일치하다가 어느 시점에서 갑자기 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 시점으로부터 자연대류가 발생하여 물질이동이 증가하는 것이라고 보고, 확산실험결과와 분리되는 시점을 자연대류 발생시점이라고 생각하였다. 따라서 자연대류는 undershoot 시간전에 발생하고 있음을 그림으로부터 알 수 있고, Patrick과 Wragg[12]의 실험에서도 자연대류가 undershoot 시간 전에 발생함을 확인한 바 있다.

이와 같이 발생한 자연대류는 undershoot 시간까지 확산층 내에서 성장할 것으로 생각된다. 확산층 내에 축적된 불안전성은 undershoot 시간을 지나면서 에디를 확산층 밖에서 분출할 것이다. 이 때 물질전달량에 있어서 급격한 상승이 일어난다. Overshoot 시간에서는 물질이동이 최대로 일어나고, 그 후에는 주기적으로 에디를 분출하는 난류상태로 될 것이다. Patrick과 Wragg, Kim 등의 실험에서도 이와 같은 경향으로 시간에 따라 유

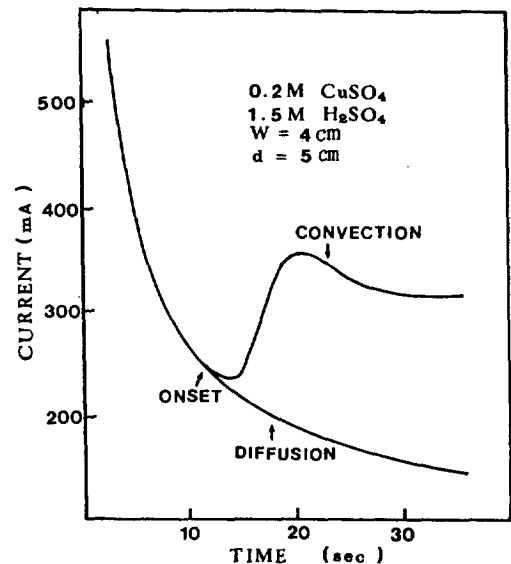


Fig. 6. Current-time behavior under condition of both natural convection and diffusion.

동현상이 나타남을 보여주고 있다. 또한 이와 같이 확산과 자연대류 발생시 물질전달이 일어나는 경향은 Choi 등[14]이 제시한 개념적인 열전달 흐름과 매우 유사함을 알 수 있다.

자연대류가 발생하고 나서 전류값이 거의 정상상태에 도달한 후에 구리전극을 꺼내면, 음극면상에 흰색의 진한 부분과 흐린 부분이 관찰된다. 이것은 cell형 대류가 생김으로 인하여, 구리 석출량이 장소에 따라 약간씩 차이가 나기 때문에 생기는 모양이다. 양극면상에는 검은색의 같은 모양을 볼 수 있으나, 음극면상의 것처럼 선명치 않다. 따라서 이들의 모양으로부터 cell pattern과 파장 등을 추정할 수 있을 것이라고 생각된다.

본 실험에서는  $2000 \leq Sc \leq 3000$ ,  $10^8 \leq Ra \leq 10^{12}$ 인 범위에서 물질전달 실험을 수행하였다. 자연대류 발생시점은 실험에서 구한 결과로부터 최소자승법을 이용하여 아래와 같은 식을 얻었다.

$$\tau_c = A Ra^{-0.670} \quad (9)$$

이 때  $Ra$ 는 (2)식으로부터 정의된 Rayleigh수이고,  $A$ 는 31.2이다. 위 식의 오차범위는 실험결과에 대해  $\pm 10\%$  이내이다. 실험결과로부터 구한 (9)식에서의 임계시간은 Rayleigh수의  $-0.670$ 승에 의존됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 이론적으로 구한 Rayleigh수의  $-2/3$ 승과 매우 잘 부합되는 결과이다.

최근 Choi 등[14]은 등온가열시 수평유체층에서 전파이론을 적용하여 자연대류 발생시점을 Prandtl의 합

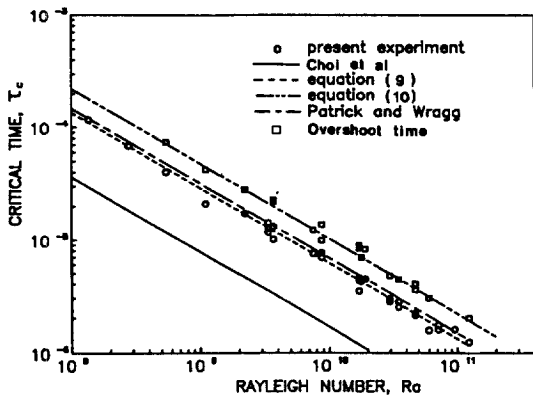


Fig. 7. Dimensionless time vs. critical Rayleigh number.

수로서 제시한 바 있다. 그들의 결과에 따르면  $A=7.80$ 으로 본 연구에서 구한 실험결과 보다 임계시간에 있어서 4배 정도 차이가 남을 알 수 있다. 이와 같은 차이는 Choi 등이 이미 보고한 바와 같이 선형이론하에서 미소의 교란들이 측정될 수 있을 만큼 성장하는데 필요한 시간을 나타내는 것으로 추측된다. 이와 같은 경향은 수평유체층에서 일정열속으로 가열되는 계[15], 일정 비율로 냉각되는 계[16], 다공성 매질계[17]에서도 나타난다.

Fig. 7에서는 본 연구에서 얻은 실험결과와 동온가열시 이론적으로 구한 Choi 등의 결과와 기존의 실험결과들을 도시하고 있다. 본 실험에서 얻은 결과는 Patrick과 Wragg의 실험결과와 거의 일치하며, Kim 등과 Inoue 등이 제시한 실험결과 보다 다소 작은 경향을 나타내고 있다. 또한 앞에서 언급한 시간과 전류의 관계로부터 overshoot시간에서 자연대류에 의한 물질이동이 최대로 일어날 것이다. 이것은 Elder[18]가 보고한 바와 같이 교란의 성장률이 최대가 되는 시간이라고

생각하고 실험결과로부터 overshoot시간( $\square$ )을 구하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

$$\tau_m = 49.7 Ra^{-0.669} \quad (10)$$

이것은 열전달에서 얻은 임계시간의 6.4배에 해당한다. 이와 관련하여 자연대류 발생 후 시간에 따른 교란의 거동에 대한 연구가 더 진행되어야 한다고 생각한다.

### 3-3. 물질전달 상관식

전기도금계에서 농도구배가 작을 때에는 확산에 의하여 물질전달이 일어나고 농도구배가 커지면 부력에 의한 자연대류가 발생한다. 이와 같은 물질전달계에서  $Sc$ ,  $Sh$ ,  $Ra$ 수는 각각 열전달에서  $Pr$ ,  $Nu$ ,  $Ra$ 수로 대체될 수 있음을 이미 언급한 바 있다. 따라서 물질전달 상관식은 Choi 등[14]이 동온가열시 구한 열전달 상관식과 유사한 형태로 유도될 수 있다.

전기도금계에서 산화-환원 반응으로 형성된 여러 종류의 이온을 함유한 전해질 용액이 전기장 내에 놓이면, 각 이온들은 확산, 대류뿐 아니라 전위차에 의해서 이동을 하게 된다. 이와 같은 전기이동효과로 인하여, 전기장 내에 놓여진 전해질 용액층의 물질전달 특성은 열전달계에서와 다르게 나타난다. Inoue 등[12]은 전기이동효과에 의하여 Sherwood수가 이에 대응하는 열전달에서의 Nusselt수보다 항상 큰 값을 갖는다고 실험적으로 보고하였다.

Fenech와 Tobias의 실험결과에 의하여 한계전류에서 하부전극의 구리이온 농도가  $1/5C_0$ 로 유지됨을 알 수 있었다. 이러한 특성을 고려하면 물질전달계에서 구동력은 열전달계보다 1.4배 만큼 크게 된다. 따라서 동온가열시 열전달계에서 Choi 등이 얻은 상관식을 보정해 주면 전기도금계에서 Sherwood는 Rayleigh수와 Schmidt수의 함수로 표시된다.

$$Sh = 1 + \frac{0.1569(Ra^{1/3} - 1708^{1/3})}{(1 + 0.87/Sc)^{1/3} [1 - 1.934(1 - 0.375/(1 + 0.87/Sc)^{1/4})(RaSh)^{-1/12}]^{4/3}} \quad (11)$$

Fenech와 Tobias는 황산구리와 황산용액을 가지고 한계전류기법을 이용하여 자연대류하에서의 물질전달 실험을 하고 이를 근거로 난류영역에서 상관식을 제시하였다. 또한 같은 계에 대하여 Wragg[19]는 층류영역과 난류영역으로 나누어 상관식을 도출하였으며, Shemilt와 Sedahmed[20]는 수평 screen을 전극으로 사용하고, Wragg 등[21]은 전기 광택계에서 각각 실험을 수행하였다. Fig. 8에서는 본 연구에서 얻은 결과들과 기존의 실험결과들이 도시되어 있다.

본 연구에서 수행된 실험결과는 Choi 등이 제시한

열전달 상관식에 전기화학 특성을 고려하여 얻은 물질전달 상관식과 매우 잘 일치한다. 또한 위에서 설명된 기존의 실험결과와도 매우 유사한 경향을 나타내고 있다. 따라서 (11)식으로 제시된 상관식은 전기도금계에서 물질전달 특성을 매우 정확하게 예측할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

황산구리와 황산전해질 용액층 내의 구리이온이 전

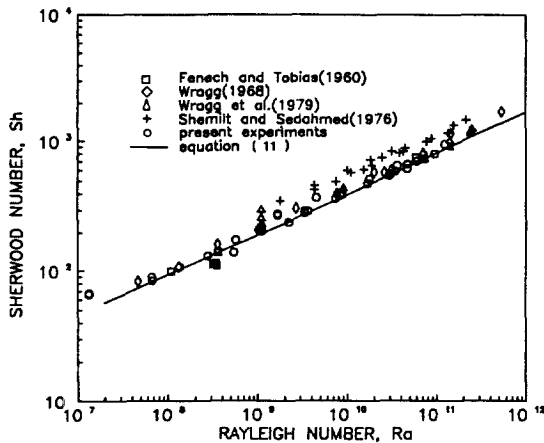


Fig. 8. Comparison of present study and extant experimental data.

극에 도금되는 계에서 한계전류기법을 적용하여 자연 대류발생시점과 물질전달특성을 실험적으로 조사하였다. 자연대류발생시점은  $2000 \leq Sc \leq 3000$ ,  $10^8 \leq Ra \leq 10^{12}$  인 범위에서 확산이 동시 흐르는 전류량과 자연대류시 흐르는 전류량을 직접 비교함으로써, 실험결과들로부터  $\tau_c = 31.2Ra^{-0.670}$  관계를 얻었다. 이와 같은 실험결과는 등온가열시 수치해석 결과와 비교할 때 임계시간에 있어서 4배 정도의 차이가 난다. 이는 발생된 교란량들이 증폭되어 감지될 때까지 증폭시간이 필요함을 보여주는 것이라고 생각된다. 또한 전위차에 의하여 이온들이 움직이는 전기이동효과를 고려하여 등온가열시 이론적인 열전달 상관식으로부터 전기도금계의 물질전달 특성을 나타낼 수 있는 상관식을 제시하였다. 이와 같은 물질전달 상관식은 본 연구에서 얻은 실험결과 뿐만 아니라 기존의 실험결과와도 매우 잘 일치하였다. 따라서 본 연구에서 얻은 새로운 상관식은 전기도금계에서 Schmidt와 Rayleigh함수로서 물질전달 특성을 일관성 있게 예측할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 한국과학재단에 감사를 표하는 바입니다.

## 사용기호

- A : arbitrary constant  
C : concentration [mol/m<sup>3</sup>]  
D : diffusion coefficient [m<sup>2</sup>/s]

- d : fluid layer thickness [m]  
e : electron  
F : Faraday constant [96487 C/mol]  
g : gravitational acceleration [m/s<sup>2</sup>]  
I : current [mA/m<sup>2</sup>]  
 $I_{lim}$  : limiting current [mA/m<sup>2</sup>]  
k : individual mass transfer coefficient [m/s]  
N : mass flux [gmol/m<sup>2</sup>s]  
n : number of electrons transferred in the electron reaction  
Nu : Nusselt number  
Pr : Prandtl number  
Ra : Rayleigh number defined by eq. (2)  
S : number ions participating charge transfer reaction  
Sc : Schmidt number defined by eq. (1)  
Sh : Sherwood number defined by eq. (3)

## 그리스 문자

- $\rho$  : density [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\mu$  : viscosity [kg/ms]  
 $\tau$  : dimensionless time

## 하첨자

- c : refers to the critical state  
m : refers to the maximum state

## 참고문헌

1. Levich, V. G.: "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey(1973).
2. Agar, J. N.: *Disc. Faraday Soc.*, **96**, 161(1949).
3. Ibl, N.: *Electrochimica Acta*, **1**, 117(1959).
4. Wagner, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **95**, 161(1949).
5. Eisenberg, M., Tobias, C. W. and Wilke, C. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 513(1953).
6. Tobias, C. W. and Fenech, E. J.: *Electrochimica Acta*, **2**, 311(1960).
7. Selman, J. R. and Newman, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1070(1971).
8. Selman, J. R. and Tavakoli-Attar: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1049(1971).
9. Selman, J. R. and Tobias, C. W.: Mass Transfer Measurements by Limiting Current Technique, *Adv. in Chem. Eng.*, **10**, 211(1978).
10. Wragg, A. A. and Loomba, R. P.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **13**, 439(1970).
11. Patrick, M. A. and Wragg, A. A.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **18**, 1397(1975).

12. Inoue, Y., Akatagawa, S., Saeki, S. and Ito, R.: *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, **9**, 359(1983).
13. Kim, L. H., Park, I. J., Choi, C. K. and Lee, J. D.: *Hwahak Konghak*, **26**(5), 453(1988).
14. Choi, C. K. and Lee, J. D., Hwang, S. T. and Yoo, J. S.: *Hwahak Konghak*, **27**(4), 374(1989).
15. Lee, J. D., Choi, C. K. and Shin, C. B.: *Int. Chem. Eng.*, **30**(4), 761(1990).
16. Yoo, J. S. and Choi, C. K.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **4**(2), 128(1987).
17. Yoon, D. J., Choi, C. K. and Yoo, J. S.: *Hwahak Konghak*, **26**(6), 607(1988).
18. Elder, J. W.: *J. Fluid Mech.*, **32**, 69(1968).
19. Wragg, A. A.: *Electrochimica Acta*, **13**, 2159(1968).
20. Shemilt, L. W. and Sedahmed, G. H.: *J. Appl. Electrochemistry*, **6**, 471(1976).
21. Wragg, A. A., Sedahmed, G. H., El-abd, M. Z., Mansour, I. A. S. and Ahmed, A. M.: *J. Appl. Electrochemistry*, **9**, 1(1979).