<技術解說>

액 체 전 극 반 응 과 부 식 (I)

趙 鍾 琇*

1. 전극 반응(Electrode Process)

자연히 발생된 또는 임의로 발생시킨 전기화학적 변화가 생기려면 고체와 액체 계면을 통해 하전(荷電)된 입자의 이동이 있어야 한다. 어떤 주어진 系에서 입자의 성질은 주로 媒質(bulk)의 성질에 의존하지만 이동속도는 대개 표면효과에 따라 결정된다. 고체 반응에 있어서, 결함과 조성 및 기타 등의 효과에 관해서는 여기서 논하지 않았으며 여기서는 주로 전극작용과 부식반응에 있어서 반응속도와 반응기구(機構)에 대해 논하였다.

현재, 약 300°K의 수용액內에서는 전극작용에 있어서 많은 종류의 동력학에 대한 좋은 통찰력(관찰력)이 있다. 최근 몇년동안의 力說로 인해 한정된 속도로 진행하는 전극반응의 기구를 더 잘 이해하게 되었다. 전극에서 용액으로, 용액에서 전극으로 純 전류가 흐르는 과정에서 반응전위는 純 전류의 가역적인(평형상태의) 값이 아니라 系에 의존하는 값이 된다. 純전류의 가역적인 값과 측정한 값의 차이를 과전압 또는 과전위라 하며 이것은 系의 不可逆性의 정도를 나타내는 것이며 전류밀도의 함수이다. 일반적으로 이와같은 현상을 종종 전극분극으로써 설명한다. 과전압은 다음 3가지 원인들의 결합으로 생길지 모른다. 즉 (a) ohmic resistance (b) 전극반응에 의해 생긴 전기화학적으로 활성인 물질의 농도변화, 그리고 (c) 전극반응과정에 있어서 율속단계(slow step)이다.

처음 두가지 즉 저항과 농도에 관한 과전압은 보통 생략할 수도 있으며 또한 고려할 수도 있지만, 마지막 활성화과전압(activation overvoltage)은 반응기구를 설명하는 데 가장 흥미로운 부분이다.

활성화과전압은 相변화가 있는 과정에서는 일반적으로 명료하게 나타나며 특히 가스를 포함한 어떤 반응에서는 현저히 나타난다. 활성화과전압을 연구하는데 주로 수소전극 반응을 사용하여 왔으며, 전기화학적 반응에서 수소가스를 얻는 관찰로써 대부분의 활성화과전압에 관한 전류의 비교적 확실한 견해가 대부분에 있어서 생긴다. 반세기전에(1905), Tafel[1]은 수소전극 반응에 대해서, 과전압 "η"가 ln i에 직선적으로 변한다는 중요한 사실을 실험적으로 구하였다. 여기서 i는 전류밀도로써 본통 amps/cm²로 표시한다.

$$\eta = a + b \ln i \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

그후 위식의 상수에 대해서 광범위하게 이론적으로 다루려는 일이 행해졌다. 이러한 이론적 표현의 대부분들은 소위 Tafel 기울기인 b를 설명하는데 독립적인 방법들을 제공하였으며, 그중 어떤것은 절편 a에 대해 설명하고 있다. 수소전극반응에 대한 저술이 많이 있지만, 수소전극 반응중 어떤것은 평가하지 못할 실험적인 곤란성으로 인해서 잘못된 것도 있다.

그러나 Hickling[2] (1949, Grahame[3]; 1955R)의 관찰이 확실한 관찰일지도 모른다. 현저한 특징은 과전압 "η"가 뚜렷히 전극물질의 성질에 따라 달라진다는 것이다. 즉 융점이 낮은 물질들은 보통 높은 과전압을 가지며 수소와 화합하는 과정에서 촉매인 물질은 보통 낮은 과전압을 나타낸다는 것이다. 과전압은 시간에 따라 증가하며, 전극이 steady 상태로 되려는 것에 의존한다.

과전압은 묽은 산용액에서 pH에 무관하게 나타나지만 더 농축된 용액에서는 산도의 증가에 따라 감소한다. 몇몇 데이타가 알카리 용액에 대해서도 이용될 수 있다. 그러나 비록 b가 산용액에서 보다 상당히 더 큰 값을 가진다 하드라도 (1) 式을 만족함을 보여 준다. 또한 용액에 다른 물질을 첨가하므로써 과전압에 영향을 준다. 예를들면 $HgCl_2$나 CS_2는Pt나 Ni 음극에서 과전압을 증가시키나, 반면 quinoline group의 알카로이들은 Hg음극에서 과전압을 감소시킨다. 혼합된 수용액—비수용액 系에서 최대의 과전압이 측정되었다 하드라도, 용액의 효과는 아직 대부분 알려지지 않고 있다. 수소과전압은 높은 과전압을 나타내는 금속에 대

*한양대학교 재료공학과 교수

해서는 2～3mv/°C의 음부호의 온도 계수를 나타내지만, 낮은 과전압 금속에 대해서는 더 작은 온도계수를 나타낸다, 결국, 重水素(deuterium)의 과전압은 같은 상태에서 수소과전압 보다 더 크게 나타나며, 다른 음극들에 대해서 그 비율은 상이하다. 이것은 다른 분리요소들 때문에 나타나는 것이다.

연속반응에 있어서 율속단계(slow step)을 정하는데 근거를 둔 수소과전압의 전류이론들의 좋은 설명이(Bockris, [4]1945R;Frumkin [5]etal., 1952R)에 있다. 음극에서 수소가스의 방출이 水化陽子(hydrated proton)의 환원으로써, 물분자, 어떤 불안정한 중간물 또는 이들의 결합에 의해서 발생할지도 모른다는 사실이 명확하다. 이 이론들은 거의 대부분 산용액 과정에 관련된 것이며, 그러므로 보통 水化陽子(hydrated proton)가 개시물질로써 간주된다. 특히 세가지 반응들이 있는것으로 믿어지며, 이들중 어떠한 반응은 반응속도를 결정지을지도 모른다.

$$H_3O^+ + M + e^- \rightarrow H_2O + M-H \qquad (A)$$

$$M-H \cdots H-M \rightarrow M + H_2 \qquad (B)$$

$$H_3O^+ + M-H-e^- \rightarrow M + H_2O + H_2 \qquad (C)$$

율속방전(slow discharge) 이론 (A)에 대해서 Erdey-Grúe와 Volmer (1930)[6] 그리고 Gurney[7] (1931)에 의해 다른 견지에서 취급하였으며, 그외 다른 사람들(Frumkin, 1937, 1943, 1947; Butler[8], 1936; Horiuti and Polanyi[9], 1935)에 의해서 더욱 개발되었다. 근본적으로, 이 이론은 energy barrier는 가역전위에서 활성화 energy, w가 필요함을 나타냈다. 활성화 energy는 Maxwell분포 법칙을 따르며, 전위의 함수이다. 가역전위에서 수소방전의 속도는 수소가스의 산화속도와 같으며 그것은 각각 지수적으로 W에 따라 변한다. 만약 전극이 한전해 cell의 음극으로되고 전극의 전위가 η양에 의해서 변화된다고 하면, 활성화 energy는 $W-\alpha\eta H$로 된다. 여기서 $0<\alpha<1$이며 F는 Faraday이다. 만약 반대(산하) 반응의 속도가 무시될 수 있을정도로 음극이 충분히 분극화되어 진다면, 이때의 환원속도는 아래식과 같이 전류밀도로써 표시된다.

$$i = Fk_i d + \exp -(w - \alpha\eta F)/RT \qquad (2)$$

이식을 non-dimensionally하게 표시한 Tafel식의 형태로 변환시키면

$$\frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_0} \qquad (3)$$

(3)式과 같이 된다. 여기서 i_0는 교환(exclange) 전류밀도이다. 즉 전극이 가역전위에 있는동안의 반대반응의 속도인 것이다. Tafel plot에서 α와 i_0을 구하는데 (2)式과 (3)式을 사용할 수 있다. 기울기 $\{2.3RT/\alpha F\}$는 종종 0.12에 접근하며, 그러므로 25°C에서는 $\alpha \cong 0.5$가 된다. log i는 온도에 의존하므로 w의 값을 얻을 수 있다.

α, i_0, w을 구하는 것이 전기화학적인 動力學적(Kinetic) 연구에서 맨 먼저 해야할 일이었다. 일반적으로 (Horiuti and Ikusima, 1939; Horiuti, 1949)에 의해 율속방전기구(Slow discharge mechanism)에서 α의 값을 중요한 것으로 믿는다.

이러한 이론은 어떠한 점에서는, 특히 수은음극에 대해서 실험과 잘 일치한다. 그러나 과전압이 음극물질에 따라 현저하게 달라지는 것을 올바르게 설명하고 있지는 않다. 정성적(질적)으로 금속이 수소원자에 대해 좋은 흡착매(adsorbent)일때 활성화 energy(여기서는 과전압)은 더 낮은 값을 가진다고 할수 있지만, 그러나 이점에 관해서 어떤 상세한 취급도 유용한 것은 못된다. 또한 이 이론은 시간에 따라, 용매의 효과 그리고 촉매의 해로움에 대해서는 어떠한 설명도 주지못하고 있다.

활성화된 단계(activated step)의 성질을 상세하게 설명하고 있지 않은 것이며, 단지 이것은 이온의 실제적 방전이나 또는 이온의 dehydration을 포함하고 있을지 모른다.

촉매기구(catalytic mechanism) (B)은 조절하는 단계(controllig step)으로써 재결합속도를 가지는 것으로써, 음극에서 수소가 축적하는 과전압에 기인한다.

열역학적으로 음극에 H원자의 축적으로 가역전위 보다 더 음부호의 전위를 나타냄을 이 촉매기구(B)에서 나타낼 수도 있다.

수소원자들의 결합에 대해 좋은 촉매인 금속들은 더 낮은 과전압을 나타내며 좋지못한 촉매인 금속들은 높은 과전압을 나타낸다.

금속을 통해 음극적 수소의 빠른확산과 촉매의 해로운 작용 그리고 두전해질로 분리하는 철—palladium 횡경막에 의해서 분극된 것에서 분극되지 않은 쪽으로의 과전위의 이동으로써 이러한 이론을 지지하는데 이용된다.

동력학적(kinetic) 견지에서, 만약 전위가 흡착된 수소원자의 농도에 대해 대수적(logarithm)으로 비례한다면, 전류밀도에 따라 과전압의 변화는 (2)式과 (3)式으로 표시할 수 있다. 그러나 종종 실험적 측정으로서 또는 율속방전기구(slow discharge mechanism)로 예측

*용액내의 물분자로부터 전극위의 흡착된 물분자로까지 양성의 이동은 율속단계(Slow Step)라는 이론이 제안되어 왔다. 절대반응속도(adsolute reaction rate) 이론에 의하면 $\alpha = 0.5$인식이 유도된다. M-H결합력으로 음극물질의 과전압 변화를 설명한다. 실험적으로 용액의 변화는(Eyring, et al., 1941 : Butler, 1941)에 의한 이론들에서 예측되는 것보다 훨씬 적은 영향을 나타낸다.

된 것으로써, $\alpha=2$가 되며, b는 0.12대신 b≅0.03으로 표시된다.

이것은 흡착된 H원자 농도에 대해 대수적(logarithm)으로 변하는 것으로써 전위를 고려하는데 어떠한 이론적 근거도 없다는것을 나타낸다.

그대신, 흡착된 수소와의 평형상태에 있어서 자유수소원자의 압력을 고려하여야 할 것이다. 다음과 같은 빈약한 흡착매(acsorbdnts)들이나 또는 거의 포화된 표면에 대해 이 이론은 b의 더 큰 값을 준다.

전기화학적기구(the electrochemical mechanism) (C)는 속도를 결정하는 단계(the rate determining step)로써 Horiuti와 그의 공동연구자들(1935)에 의해 제안되었으며 이것은 실험적 관측과 상당히 정량적으로 일치하였다.

빠른 반응과 대부분 흡착된 수소원자들로 덮혀 있는 표면에 대해 중요한 것으로써 (C)를 가정하며 또한 흡착된 수소를 저지하는데 있어서 (B)와 (C)의 상호의 참여로써 가정한다면, (a)는 높은 전류밀도에서 Tafel 式으로부터 음부호 쪽으로 이탈하며 (b)는 과전위의 일정한 값에 접근하며 (c)는 수소와 重수소의 특징된 분리요소들로써 설명할 수 있다.

만약 한속도 결정단계 보다 더 많은 단계가 같은 Tafel기울기에 대해서 표시한다면 α(또는 b) 단독으로부터 조정단계(controlling step)를 확인한다는 것은 불가능하며 부가적인 기준들이 있어야 한다.

이러한 목적으로, 이러한 반응에 대해서 Stoichiometric number "γ"가 Makrides[10](1957)에 의해 사용되었다.

여기서 γ라는 것은 전체의 모든 반응이 한번 일어날 때 속도를 결정하는 단계(rate-determining step)가 일어나는 횟수이다.

α를 1보다 적다는 가정하에서 follow-up step(끝까지 단계)로써 (B)와 (C) 사이를 구별할 수 있는 범위내에서 Stoichiometric number를 사용할 수 있다.

과전압이 0인 점에서 외삽법에 의한 교환전류밀도로부터 γ를 구하는 것이기 때문에 가역전위 근처에서의 Tafel관계의 확실성이 있어야 한다. 율속방전이론으로부터 과전압이 $i-i_0$와 같이 전류밀도에 직접 비례함을 표시해 봤다. 또한 보통 교환전류밀도값에 가까운 매우 낮은 전류밀도에서 과전압을 측정하는데 실험적 문제점들이 있기 때문에 γ을 구하기는 곤란하다.

기구(mechaniam)은 금속들에 대해서 다를지도 모르며, 전체 반응속도는 한개의 단계 보다는 더 많은 단계에 따라 달라지며, 주어진 금속에 대하여 반응속도를 조절하는 단계는 전류밀도와 표면피복율, 또는 다른 요소들에 따라 변화할지도 모른다는 것이 가능하다. 최근 Bockeris, Mauser(1959)에 의해 동시에 행한, 두개의 가능한 속도를 조절하는 단계가 있는 한系에서 이론적 취급이 시도되었다. 현재로써는 높은 과전위 음극들(산용액들에서는 수은)에서 율속 방전기구(the slow discharge mechanism)가 실험적 관측값과 가장 잘 일치함을 보여주고 있다.

즉 낮은 과전압 전극들(Pt, Pd, Au, W, Mo)에서 흡착된 수소원자들로부터 H_2분자의 형성이 속도를 결정하는 단계(the rate-determining step)인 것이다. 높고 낮은 과전압 물질을 둘다에 적용할 수 있는 일반적인 이론은 없다.

참 고 문 헌

(1) Tafel, J., 1905, Z. phjsik, chem., 50.641

(2) Hickling, A., 1949, Quart, Rev., 3, 95.

(3) Grahame. D.C., 1955, Ann. Rev. Phys. Chem, 6, 338

——, 1958, Ann Revs. Phys. Chem., 6, 337

Grahame. D.C., and Soderberg. B.A., 1954, J. Chem. Phys., 22, 449

(4) Bockris, J. O'M., 1954, Modern Aspects of Electro Chemistry, Chapter 4, Academic Press, Inc., New york.

——, and Conway, B.E., 1958, J. Chem, Phys., 28, 707

——, and Mauser, H., 1959, Canadian J. Chem., 37, 475

(5) Frumkin, A.N., Bagotskii, V.S., lofa, Z.A., and Kabanou, B,N., 1952, Kinetics of Electrode Processes, Moscow University Press. Moscow.

——, 1937, Acta physicochim. USSR, 7, 475; 1943, ibid., 18, 23

——, 1947, Disc, Faraday Soc., 1, 57.

——, and Florianovich, G.M., 1955, J. phys. chem. USSR, 29, 1827.

——, 1957, Nova Acta Leopoldina, 19, 132

——, 1959, Trans Faraday Soc., 55, 156.

(6) Erdey-Grúz, T., and Volmor, M., 1930. Z. Physik. Chem., 150, 213,

(7) Gurney. R.W., 1931. Proc, Roy. Soc. (London), A 134, 137.

(8) Butler, J.A.V., 1936, Proc. Ray. Soc. (London), A 157, 423.

——, 1941, J. Chem, Phys., 9, 279.

(9) Horuti, Z., and Polanyi, M., 1935, Acta Physicochim. USSR, 2, 505.
____, and Ikusima, M., 1939. Proc. Imp. Acad. (Tokio), 15, 39.
____, 1949, J. Res, Inst. Catalysis, 1, 8
(10) Makrides. A. C., and Hackerman, N., 1955. Ind. Eng. Chem., 47, 1773.
____, 1957, J. Electrochem. Soc., 104, 677.