

## Butler-Volmer式을 中心으로 한 理論的 考察

文 慶 萬

韓國海洋大學 防蝕研究室

K. M. Moon,

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

### 1. 머리말

오늘날 우리나라도 산업이 발달됨에 따라서 가혹한 부식환경속에서 많은 금속구조물을 사용하고 있으므로 부식방식에 대한 관심이 날로 증가되는 추세에 있다. 이에 따라서 관련업체에 종사하는 사람들이나 연구소에 근무하는 연구원들은 부식과 방식의 제현상의 파악에 노력하고 있다. 따라서 부식의 원인을 정확하게 파악하고 방식대책을 적절하게 세우는 것은 대단히 중요한 일이라 생각된다. 그런데, 이러한 부식과 방식현상은 전기화학반응에 기인해서 발생되므로 우리는 전기화학을 공부하지 않으면 안된다. 결국 부식방식은 전기화학의 범위내에 포함된 중요분야이며 여러가지의 이론식이 나오지만 이들의 내용을 확실히 구체적으로 이해한다는 것은 결코 쉬운 일이 아니다. 특히, 처음 부식을 공부하는 독자들이 기본적인 이론식을 확실히 이해하지 못하고 어떤 이론식을 인용만 하게 된다면 큰 발전을 기대할 수 없을 것이다. 필자는 이러한 점에 착안하여 여러가지 문헌을 참고로 해서 Butler-Volmer式을 중심으로한 이론식을 알기쉽게 해석해 보았다.

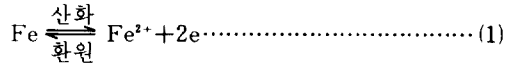
### 2. 動的平衡과 交換電流密度

전기화학을 공부한 독자라면 Butler-Volmer式<sup>1)</sup>, Stern-Geury式<sup>2)</sup>, Tafel式<sup>3)</sup>등의 용어에 접했으리라 생각된다. 그러나 이들 상호간의 관계를 정확히 파

악하는 것은 초보자로서는 쉽지 않다. 우리는 우선 이 문제에 접하기 전에 동적평형(dynamic equilibrium)과 교환전류밀도(exchange current density)에 대해서 알아보자.

그림 1은 FeSO<sub>4</sub> 1mo./ℓ용액에 Fe를 시편으로 하여 침지시켰을 경우의 분극전위를 측정하는 장치의 개략도이다.

외부에서 인가전압이 없을 경우, Fe와 Fe<sup>2+</sup> 이온 사이에는 다음과 같은 반응이 일어난다고 생각된다. 즉 산화반응과 환원반응이 (1)式에 의해서 일어나고 있다.



그러나 이들 반응이 동시에 일어나고 있는 것은 사실이나 외형적으로는 아무런 반응이 일어나지 않는 것처럼 보인다. 예를 든다면 수위가 일정한 물통에 일정량의 물을 공급함과 동시에 일정량의 물을 같은 속도로 배출시키면 물의 수위는 항상 일정한 것이다. 또 어떤 회사에서 신입사원을 5명 모집하고 5명의 퇴직이 있었다면 결국 회사원의 증감은 표면상으로 보아서 없다. 그러나 분명히 5명의 퇴직과 5명의 신입사원이 있었다. 이처럼 어떤 상태반응이 正과 逆으로 일어나고 있으나 평형적인 것처럼 보이는 것을 우리는 動的平衡(dynamic equilibrium)이라 하고 처음부터 正과 逆반응이 없는 정지상태를

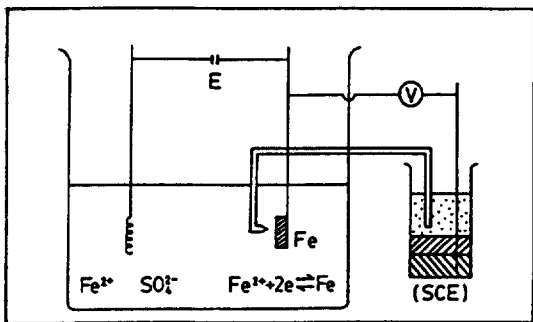


그림 1. 실험장치

靜的平衡(static equilibrium)이라고 한다<sup>4)</sup>. 그러므로 (1)式的 반응은 동적평형상태에 있다고 볼 수 있을 것이다. 이와같이 동적평형상태에 있을 경우 正과 逆반응의 산화, 환원전류를 각각  $i_a, i_c$ 라 할때 이 전류를 우리는 교환전류밀도라 한다. 즉  $Fe^{2+} + 2e \xrightarrow{i_c} Fe$ ;  $Fe \xrightarrow{i_a} Fe^{2+} + 2e$ ,  $i_c = i_a = i_0$ 로써 정의된다. 그렇다면, 교환전류밀도를 실험적으로 측정할 수 있는가? 대부분의 전기화학책에서는 교환전류 밀도의 개념에 대해서는 간단히 설명하고 있으나 교환전류 밀도를 구하는 방법에 대해서는 구체적인 설명이 없다. 단지 여러가지 금속에 대한 교환전류밀도의 data 만 보여주고 있다<sup>5)</sup>. 부식전류밀도는 분극곡선상의 Tafel외삽법에 의해서 쉽게 구하여지고 있으므로 교환전류밀도 역시 Tafel외삽법에 의해서 구할 수 있을 것이다.

이점에 대해서는 나중에 다시 토론하기로 한다.

### 3. 吸熱反應과 發熱反應

Butler-Volmer式을 토론하기 전에 우리가 잘 알고 있는 흡열반응(endothermic reaction)과 발열반응(exothermic reaction)<sup>6)</sup>의 관계를 토론하여 보자. 예를 들면 소금을 물에 녹이면  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$  로 이온으로 전리하여 녹음과 동시에 주위의 열을 흡수한다. 이 관계를 활성화에너지의 개념을 도입시켜 생각하면 다음의 그림 2 와 같다.

여기에서 정반응과 역반응의 속도를 각각  $V_f, V_r$  이라고 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$V_f = k_f [NaCl]$   $V_r = k_r [Na^+][Cl^-]$  단,  $k_f, k_r$  : 속도 상수

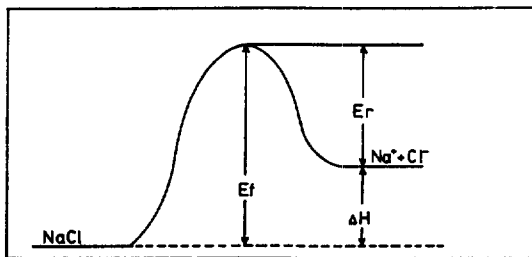


그림 2. 흡열반응과 발열반응 개념도

평형의 상태에서 정반응과 역반응의 속도는 같다. 그러므로

$$k_f [NaCl] = k_r [Na^+][Cl^-], K = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[Na^+][Cl^-]}{[NaCl]}$$

이때 K를 평형정수라 한다. 여기에서 Arrhenius 式을 도입해서 정리하면

$$k_f = A_f \cdot \exp(-E_f/RT), k_r = A_r \cdot \exp(-E_r/RT)$$

평형정수 K를 다시 정리하면

$$\begin{aligned} K &= A_f \cdot \exp(-E_f/RT) / A_r \cdot \exp(-E_r/RT) \\ &= A \exp[-(E_f - E_r) / RT] \\ &= A \exp(-\Delta H / RT) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

(2)式에서  $\Delta H > 0$  이면 흡열반응이며  $\Delta H < 0$  이면 발열반응이다. 또, (2)式을 변형하면 다음과 같이 된다.

$$\ln K = \ln A - \Delta H / RT$$

다시 T에 대해서 미분하면,

$$d \ln K / dT = \Delta H / RT^2 \dots\dots\dots (3)$$

(3)式은 Van't Hoff의 등압평형식<sup>8)</sup>이라 불리우며 평형정수K가 온도에 따라서 어떻게 좌우되는가를 나타내고 있다. 즉,

- i)  $\Delta H > 0$  이면  $d \ln K / dT > 0$  에서 온도상승과 함께 K는 증가하고,
- ii)  $\Delta H < 0$  이면  $d \ln K / dT < 0$  에서 온도상승과 함께 K는 감소한다.
- iii)  $\Delta H = 0$  이면  $d \ln K / dT = 0$  에서 K는 온도에 관계없이 일정하다. 그리고 上式의  $\Delta H$ 는 열화학에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$   $\Delta G$  : 자유에너지,  $\Delta S$  : 엔트로피

### 4. 化学자유에너지와 電氣化学에너지 및 遷移係數

上式의  $\Delta G$ 는 可逆過程에서 일어날 수 있는 유효 알짜에너지 즉, 자유에너지이다. 여기에서 우리는 다시 그림 1로 되돌아가자. 그림 1에서는  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ 의 반응이 動的平衡상태에서 일어나고 있다. 그러므로 이들 두 반응은 可逆過程에서 일어나는 반응이며 자유에너지  $\Delta G$ 를 활성화 에너지의 개념으로 변형시켜 그림 3으로 나타낼 수 있다. 여기에서  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ 의 정반응속도와 역반응속도를 각각,  $V_f, V_r$ 이라 하면 다음과 같이 생각할 수 있다.

$$V_f = k_f[Fe], \quad V_r = k_r[Fe^{2+}], \quad V_f = V_r$$

이들의 개념을 좀더 알기쉽게 설명하기 위한 보충 설명을 그림 4에 나타내었다.

그림 4의 (a)는 동적평형상태에서의 활성화 자유에너지의 개념을 설명하고 있다. 외부에서 전기적 에너지가 공급되지 않은 상태, 가역상태에서의 활성화 자유에너지를 化学자유에너지 (Chemical free energy)라 한다. 그리고 이와같은 상태에서 외부로부터 전류를 공급함으로써 그림 4의 (a)의 평형을 깨어지고 (b)로 변한다고 할 수 있다. 즉, (b)(c)에서 알 수 있듯이 활성화에너지의 산의 높이까지의 도달거리가 달라지고 동시에 활성화에너지의 크기도 변하고 있음을 알 수 있다.

외부전류(양극전류)에 의해서 電氣的 에너지(nFE)가 부여되었을 때 점선의 평형상태에서 실선의 모델로 변형됨을 알 수 있다. (그림b) 즉, Fe가  $Fe^{2+}$ 으로 산화되기 위한 활성화에너지  $\Delta G_1 = \Delta G_0 - \alpha nFE$ 로 된다. 그림(c)의 경우는 음극전류를 공급했을 경우의 모델이다. 음극전류를 공급한다는 것은 외부로부터 환원전류를 공급하는 것이므로  $Fe^{2+}$ 가 Fe로 환원되기 쉽다는 것이다. 그러므로 이때의  $Fe^{2+}$ 가 Fe로 되기 위한 활성화 자유에너지  $\Delta G = \Delta G_0 - \alpha nFE$ 로 된다. 그런데 여기에서 주의할 점은 음극전류를 공급했을 때 과전압E는 마이너스 값을 가지므로 Butler-Volmer式을 유도할 경우에는  $\Delta G_2 = \Delta G_0 + \alpha nFE$ 로 생각하지 않으면 안된다. 그리고 (b)(c)에서 알 수 있듯이 공급전류가 양극전류 또는 음극전류이거나 관계없이 逆方向으로  $(1-\alpha)nFE$ 의

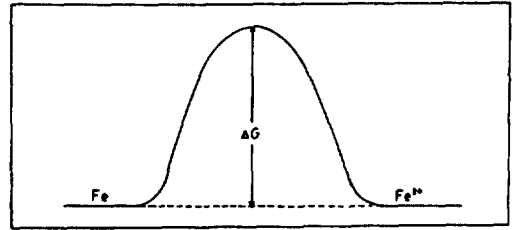


그림 3. 동적평형상태의 활성화 자유에너지 개념도

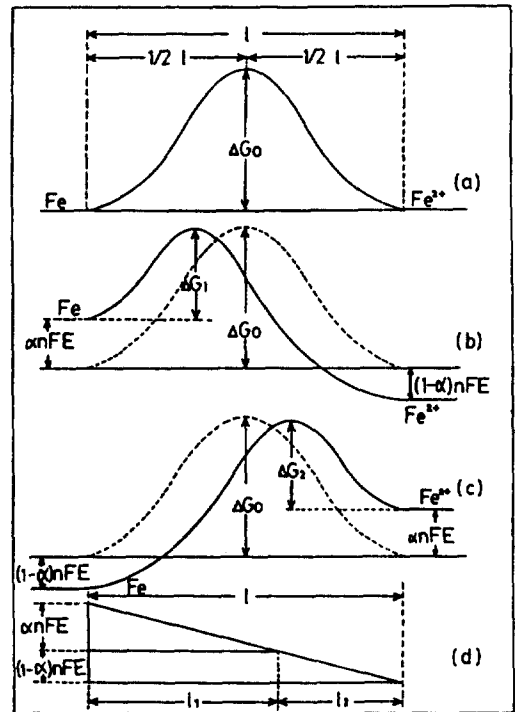


그림 4. 자유에너지와 천이계수의 개념도

자유에너지가 함께 부여되어 逆方向의 반응은 일어나기 어렵다는 점도 알아야 할 것이다. 그리고 그림 4에서  $\alpha$ 란 무엇인가?  $\alpha$ 에 대해서 대개의 전기화학책에서는 구체적인 설명은 없고 단지 천이계수 (transition factor) 또는 비례계수라고만 정의하고 있다. 구체적인 설명을 부여한다면 그림(d)에서 알 수 있듯이 전기 2중층(double layer)의 두께 $l$ 과 Fe와  $Fe^{2+}$  이온의 始點에서 활성화에너지 정점까지의 거리의 비를 말한다<sup>3)</sup>. 즉,  $\alpha = l_1/l$ ,  $1-\alpha = l_2/l = (l-l_1)/l = 1-l_1/l$ 의 관계식이 성립한다. 결국 전기적 에너지

( $nFE$ 가) 공급되었을때  $nFE \times \ell_1 / \ell = nFE \times \alpha = \alpha nFE$ 가  $Fe$ (그림b)와  $Fe^{2+}$ (그림c)에 각각 부여된다는 것이다. 이상의 결과에서 천이계수란 Butler-Volmer 式을 유도하기 위한 어떤 개념적 설명되는 뚜렷한 정의는 없는 것으로 생각된다. 그리고 전기화학자유에너지(electrochemical free energy)란 그림(b)(c)의 실선의 형태의 자유에너지 즉, 화학자유에너지에 전기적 에너지가 공급된 상태, 다시 말해서 동적평형이 붕괴된 非動的 평형상태의 자유에너지를 의미하는 것이다<sup>9</sup>.

5. Butler-Volmer 式의 유도<sup>10, 11, 12)</sup>

그림 1에서 외부에서 양극전류( $i$ )를 통하여 준다 면 어떻게 되겠는가? 먼저 Faraday법칙에서  $Q$  쿨롱( $i \times t$ )을 통하여 주었을때  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ 의  $Fe^{2+}$ 는 몇 몰 석출되겠는가 생각하여 보자.  $Fe$ 의 원자가는 2이다. 그러므로  $Q/2F = N$ 몰이 석출될 것이다. 일반적으로 원자가를  $n$ 이라 한다면  $Q/nF = N$ , 이것을 시간에 대해서 미분하면,

$$1/nF \cdot dQ/dT = dN/dT = V \text{ (mol/secnd)}$$

그러므로

$$i/nF (dQ/dT = i) = V, \quad i = nFV$$

그리고 그림 3의 평형상태에서

$$i_a = nFV_f = nF k_f [Fe], \quad i_c = nFV_r = nF k_r [Fe^{2+}]$$

여기에서 외부로부터 산화전류  $i$ 를 공급했을 경우,

$$i = i_a - i_c = nF k_f [Fe] - nF k_r [Fe^{2+}] \\ = nF (k_f [Fe] - k_r [Fe^{2+}]) \dots \dots \dots (4)$$

그리고 외부전류의 공급에 의해서 그림 3의 평형상태는 깨어지고 그림 5의 전기화학자유에너지의 모델로 변하고 만다. 그림 5에서  $\Delta G_a = \Delta G_0 - \alpha nFE$ ,  $\Delta G_c = \Delta G_0 + (1 - \alpha)nFE$ 로 나타낼 수 있다. Arrhenius 式을 이용하면 다음과 같다.

$$k_f = A_f \cdot \exp(-\Delta G_a / RT) \\ = A_f \cdot \exp(-\Delta G_0 / RT) \cdot \exp(\alpha nFE / RT) \\ k_r = A_r \cdot \exp(-\Delta G_c / RT)$$

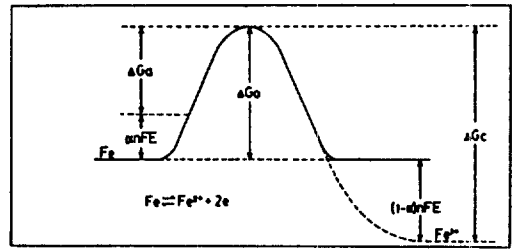


그림 5. 외부인가 전류에 의해서 변화된 전기화학 자유에너지의 개념도

$$= A_r \cdot \exp(-\Delta G_0 / RT) \cdot \exp\{-(1 - \alpha)nFE / RT\}$$

上式을 변형하면,

$$k_f = k_f^0 \cdot \exp(\alpha nFE / RT), \quad k_r = k_r^0 \cdot \exp\{-(1 - \alpha)nFE / RT\} \dots \dots \dots (5)$$

단,  $k_f^0 = A_f \cdot \exp(-\Delta G_0 / RT)$ ,  $k_r^0 = A_r \cdot \exp(-\Delta G_0 / RT)$  그리고 그림 1에서  $Fe^{2+}$  이온이 1mol/ℓ인 경우에는,

$$k_f [Fe] = k_r [Fe^{2+}] \quad \therefore k_f = k_r$$

이때의 전극전위를  $E_0'$ 라 하면 (5)式에서

$$k_f^0 \cdot \exp(\alpha nFE_0' / RT) = k_r^0 \cdot \exp\{-(1 - \alpha)nFE_0' / RT\} \\ = k^0 \dots \dots \dots (6)$$

(6)式에서  $k_f^0$ ,  $k_r^0$ 를 구하면,

$$k_f^0 = k^0 \cdot \exp(-\alpha nFE_0' / RT), \quad k_r^0 = k^0 \cdot \exp\{(1 - \alpha)nFE_0' / RT\} \dots \dots \dots (7)$$

(7)式的  $k_f^0$ ,  $k_r^0$ 를 (5)式에 대입하면,

$$k_f = k^0 \cdot \exp\{\alpha nF(E - E_0') / RT\}, \quad k_r = k^0 \cdot \exp\{-(1 - \alpha)nF(E - E_0') / RT\} \dots \dots \dots (8)$$

(8)式을 (4)式에 대입하면,

$$i = nF k^0 \{ (Fe) \cdot \exp\{\alpha nF(E - E_0') / RT\} - (Fe^{2+}) \exp\{-(1 - \alpha)nF(E - E_0') / RT\} \} \dots \dots \dots (9)$$

(9)式에서 우리는 평형의 상태를 생각하여 보자. 동적평형상태에서는 외부전류  $i = 0$ 이며  $i_o = i_c = i_a$ 이고, 동시에 전극전위는  $E_{eq}$ 이다. 그러므로 (9)式은,

$$nF k^0 (Fe) \cdot \exp\{\alpha nF(E_{eq} - E_0') / RT\} = nF k^0 (Fe^{2+}) \cdot \exp\{-(1 - \alpha)nF(E_{eq} - E_0') / RT\} = i_o \dots \dots \dots (10)$$

다시 (8)式에서 외부전류  $i$ 를 공급했을 경우에 전극 전위  $E$ 는 평형전위에서 과전압  $\eta$ 가 부여된 전위이다. 즉,  $E = E_{eq} + \eta$  그러므로 (9)式은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$i = nF k^0 \left\{ (Fe) \exp \left\{ \frac{\alpha n F (\eta + E_{eq} - E'_0)}{RT} \right\} - (Fe^{2+}) \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha) n F (\eta + E_{eq} - E'_0)}{RT} \right\} \right\} \dots \dots (11)$$

(11)式에 (10)式을 적용하면,

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right\} \right] \dots (12)$$

(12)式이 바로 Butler-Volmer式이다. 그리고 (10)式에서  $Fe^{2+}/Fe = \exp \left\{ \frac{n F (E_{eq} - E'_0)}{RT} \right\}$ 로 나타낼 수 있으며, 다시 변형하면,

$$E_{eq} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{Fe^{2+}}{Fe} \right)$$

로 되어 Nernst 평형식이 유도된다.

지금까지 유도한 Butler-Volmer式은 자유에너지의 개념을 도입해서 풀어 내었다. 그런데 책에 따라서는 (12)式의 지수항의 부호가 반대로 되어 있는 경우가 있다. 즉,

$$i = i_0 \left[ \exp \left( - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right\} \right] (13)$$

이 이유는 (12)式의 경우 式의 유도과정에서 공급전류  $i$ 는 산화전류이며 이때의 과전압  $\eta$ 는 +값을 가진다. 그리고 (13)식의 경우에는 공급전류  $i$ 는 환원전류이며 과전압  $\eta$ 는 -값을 가지기 때문이다.

그런데 Butler-Volmer式을 유도하기 10년전 즉 1905년에 Tafel은  $\eta = a + b \log i$ 라는 관계식(실험식)을 구했다. 그 당시 Tafel은 금속의 용해반응이나 수소발생반응이 일어날 때 이들은 활성화분극이 지배하고 상기의 관계식이 성립함을 알았다. 그러나 Tafel式은 어디까지나 실험에 의해서 구하여진 실험식이었고 이론적인 해석이 뒷받침된 이론식은 아니었다. 그 이후 Butler와 Volmer 두 전기화학자가 자유에너지의 개념을 도입해서 (12), (13)式을 유도했던 것이다. 또한 Butler-Volmer式을 기초로 해서 Stern-Geary式이나 여기에 준한 近似式이 유도되어 왔다.

### 6. 交換電流密度는 어떻게 구하는가

그림 6은 외부분극곡선과 내부분극곡선의 관계를

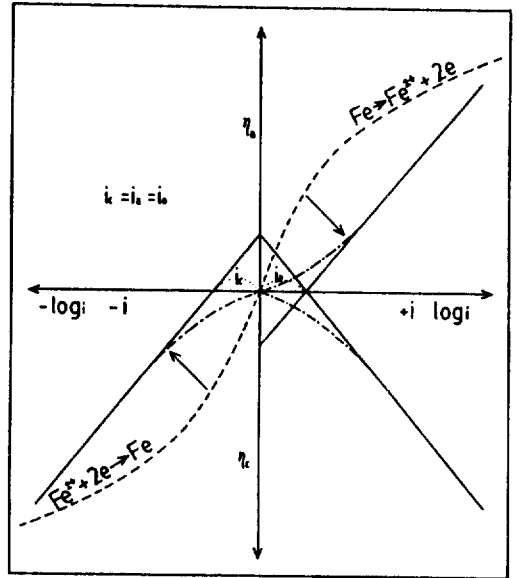


그림 6. 내부분극곡선과 외부 분극곡선의 관계

나타내고 있다. 처음의 외부분극곡선은 점선의 형태로 나타나는데 이때, 공급전류를  $\log i$ 로 취하면 외부분극곡선은 그림상의 화살표가 나타내는 점선의 분극곡선이 된다. 이 점선의 분극곡선의 직선과 일치하는 실선의 직선을 그으면 이것이 내부분극곡선이다. 내부분극곡선은 외부분극곡선에서 추정하여 생각할 수 있는데, 부식을 공부하는데 있어 중요한 개념이라 할 수 있다.

다시 그림 1에서  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ 의 동적평형상태에서  $i_a = i_c = i_0$ 의 교환전류밀도가 존재하고 있음은 앞에서 논의한 바 있다. 그러므로 그림 6에서 알 수 있는 것처럼 외부 및 내부분극곡선에서 즉, Tafel 외삽법에 의해서 교환전류밀도를 구할 수 있다. 여기에서 우리가 유의할 점은 그림 6에서 Tafel 외삽법에 의해서 교환전류밀도를 구할 수 있는 경우는 어디까지나 그림 1에서와 같이 전극전위가 동적평형상태에 있을 때 즉 평형전위상태에 있는 경우 가능하다. 그러나 산성용액에서 철이 부식하고 있는 경우에는  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$  및  $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$ 의 반응이 각각 동적평형상태에 있지 않고 철의 용해반응과 수소발생반응이 각각 일방적으로 일어나고 있는 비평형상태 즉, 부식전위상태에 있기 때문에 우리는 교

환전류밀도를 쉽게 구할 수 없다. 그러나 그림 7에서 알 수 있는 것처럼 부식전위에서 음극분극곡선을 긋고 Tafel외삽법에 의해서 부식전류밀도는 구할 수 있다. 이때 내부분극곡선을 더욱 연장해서 수소의 평형전위까지 그으면 수소발생의 교환전류밀도를 구할 수 있으나 실질적으로 그래프상에서 구하기는 어렵다. 그러므로 먼저 이론식을 검토하여 보자.

(13)식에서 2차항은 무시하고 정리하면 다음 식으로 나타낼 수 있다. 즉,

$$i = i_0 \cdot \exp(-anF\eta/RT) \dots\dots\dots (14)$$

$$\begin{aligned} \log i &= \log i_0 - anF\eta/2.3RT \\ -2.3RT/anF \log i &= -2.3RT/anF \log i_0 + \eta, \eta < 0 \\ \therefore \eta &= 2.3RT/anF \log i_0 - 2.3RT/anF \log i \\ &= a + b \log i \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

$$(a = 2.3RT/anF \log i_0, b = -2.3RT/anF, \eta < 0)$$

상기 (15)식은 음극분극곡선에서 구하여진 Tafel실험식과 Butler-Volmer식에서 변형된 이론식과의 관계를 나타내고 있다. 그리고 양극분극곡선에서 Tafel

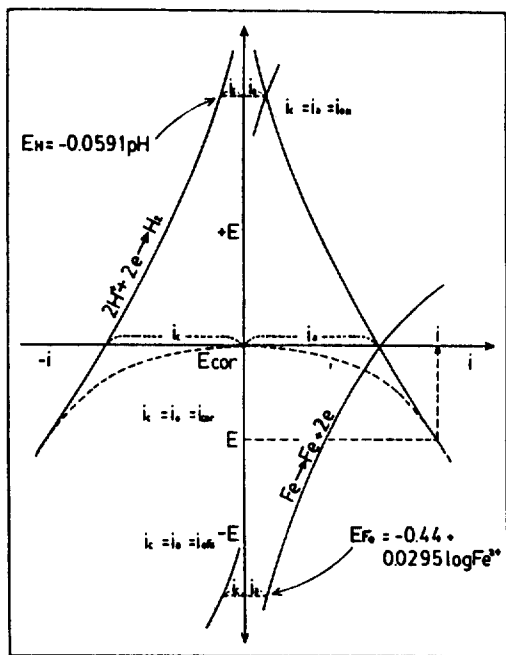


그림 7. 부식전위와 평형전위와의 관계

실험식을 생각할 경우에는 (12)식에서

$$i = i_0 \cdot \exp(anF\eta/RT)$$

그러므로,

$$\eta = -2.3RT/anF \log i_0 + 2.3RT/anF \log i \dots (16)$$

$$(a = -2.3RT/anF, b = 2.3RT/anF \eta > 0)$$

상기의 (16)식 역시 Butler-Volmer 식의 近似式과 Tafel 실험식과의 관계를 나타내고 있다. 이들 식을 참고해서 교환전류밀도를 구하여 보자.

예를 들어 pH가 0인 산성 용액에서의 음극분극곡선의 개념도를 그림 8에 나타낸다. 먼저 수소 평형전위는  $E_H = -0.0591pH = -0.0591 \times 0 = 0$ 이다. 그리고 그림 8에서,

$$i_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \quad \eta_1 = -0.4 \text{ V} (\eta_1 = E_1 - E_{eq})$$

$$i_2 = 5 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \quad \eta_2 = -0.6 \text{ V} (\eta_2 = E_2 - E_{eq})$$

$\eta = a + b \log i$ 의 관계식에서,

$$a + b \log (3 \times 10^{-2}) = -0.4 \text{ (a)}$$

$$a + b \log (5 \times 10^{-2}) = -0.6 \text{ (b)}$$

(a), (b)에서 a, b를 구하면

$a = -1.768, b = -0.9$ 이다. 여기에서 (15)식을 참고해서  $b = -2.3RT/anF = -0.9$   $R = 8.32, T = 298, \eta = 1 F = 96500$ 이므로  $b = -0.0591/a$ 에서  $a = 0.06$

한편  $a = 2.3RT/anF \log i_0 = -1.768$ 이므로

$$0.9 \log i_0 = 10^{-1.768/0.9} = 10^{-1.96} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$$

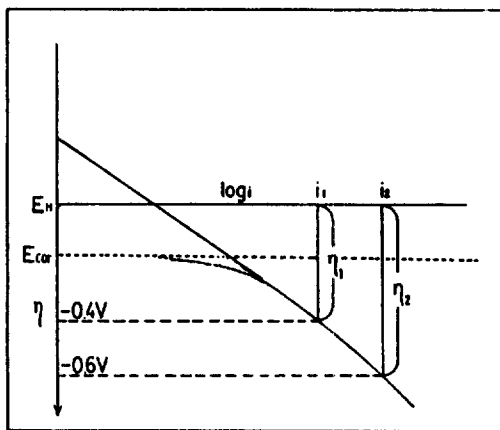


그림 8. 음극 분극곡선의 개념도

이상의 방법으로 교환전류밀도를 근사적으로 구할 수 있다. 표 1 을 참고하기 바란다.

7. Tafel외삽법의 검토

(14)式은 동적평형상태에서 음극분극을 시켰을때의 이론식이다. 이 식을 부식전위에서 음극분극을 시켰을 때와 같이 생각하여 보자. 그림 7에서 부식전위상의 부식전류밀도는 수소평형전위에서 외부전류를 공급한 값과 같다고 볼 수 있다. 즉,  $i_{cor} =$  공급전류 ( $i$ ) 그러므로 (14)식은,

$$i_{cor} = i_o \cdot \exp\{-\alpha nF(E_{cor} - E_{eq})/RT\} \dots\dots\dots (17)$$

다시 부식전류로부터 외부전류  $i$ 를 공급했다면 그 때의 전극전위를  $E$ 라고 하자. 과전압  $\eta = E - E_{eq} = E_{cor} - E_{eq} + E - E_{cor}$  이 된다. 그러므로,

$$i = i_o \cdot \exp\{-\alpha nF(E - E_{eq})/RT\} \\ = i_o \cdot \exp\{-\alpha nF(E_{cor} - E_{eq} + E - E_{cor})/RT\}$$

여기에 (17)식을 대입해서

$$i = i_o \cdot \exp\{-\alpha nF(E_{cor} - E_{eq})/RT\} \cdot \exp\{-\alpha nF(E - E_{cor})/RT\} \\ = i_{cor} \cdot \exp\{-\alpha nF(E - E_{cor})/RT\} \dots\dots\dots (18)$$

(18)式은 부식전위에서 음극분극을 시켰을때 나타낼 수 있는 일반식이다. 다시 18식을 변형하면

표 1. 교환전류밀도와 과전압과의 관계

수소 교환전류 밀도와 과전압과의 관계				
금속온도(°C)	수용액	$\beta$	$i_o(A \cdot cm^{-2})$	$\eta(1mA \cdot cm^{-2})$
Fe 16	1N HCl	0.15	$10^{-6}$	0.45 V
Cu 20	0.1N HCl	0.12	$2 \times 10^{-7}$	0.44
Zn 20	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.12	$1.6 \times 10^{-11}$	0.94
Ni 20	0.1N HCl	0.10	$8 \times 10^{-7}$	0.31
Al 20	2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	$10^{-10}$	0.70
Sn 20	1N HCl	0.15	$10^{-8}$	0.75
금속 교환전류 밀도와 과전압과의 관계				
Zn 25	1M ZnSO <sub>4</sub>	0.12	$2 \times 10^{-5}$	0.20
Cu 25	1M CuSO <sub>4</sub>	0.12	$2 \times 10^{-5}$	0.20
Fe 25	1M FeSO <sub>4</sub>	0.12	$10^{-8}$	0.60
Ni 25	1M NiSO <sub>4</sub>	0.12	$2 \times 10^{-9}$	0.68

$$\eta = 2.3RT/\alpha nF \log i_{cor} - 2.3RT/\alpha nF \log i \\ = a + b \log i$$

로 나타낼 수 있다.

8. Butler-Volmer식의 변형

上記 (13)式의 Butler-Volmer式에서 2차항을 무시하고 (14)式으로 나타낼 수 있다고 했는데 여기에 대해서 검토해 볼 필요가 있다. 먼저 (13)式을 변형해 보자.

$$i = i_o [\exp\{-\alpha nF(E - E_{eq})/RT\} - \exp\{(1-\alpha)nF(E - E_{eq})/RT\}] \\ = i_o [1 - \alpha nF(E - E_{eq})/RT - \{1 + (1-\alpha)nF(E - E_{eq})/RT\}] \\ = -i_o \cdot nF(E - E_{eq})/RT \\ = i_o \cdot nF \eta / RT \dots\dots\dots (19)$$

그러므로,

$$\eta/i = RT/i_o nF = R \cdot P$$

로 나타낼 수 있다.

그런데 (13)式과 (19)式에서  $i = f(\eta)$ 의 관계로부터 구한 값을 표 2에 나타내었다<sup>13)</sup>.

표 2에서 알 수 있듯이 과전압이  $-10mV$  이하의 경우에는 (13)式과 (19)式의 오차는 1.0% 이하이다.  $\eta$ 가  $-30mV$ 이하의 경우, 오차는 5% 안팎이다. 그러므로

표 2. Butler-Volmer식과 근사식에 의한 오차의 비교

$$\alpha = 0.5 \quad i_o = 1mA \cdot cm^{-2} \quad T = 298K$$

$\eta$	$\eta F/2RT$	$i_o \eta F/RT$	$i_o [-\alpha \eta F/RT - e^{(1-\alpha)\eta F/RT}]$	Err%
- 0	0	0	0	0
-0.001	0.02	0.039	0.039	<0.1
-0.002	0.039	0.078	0.078	<0.1
-0.005	0.10	0.195	0.195	<0.5
-0.010	0.195	0.390	0.393	0.7
-0.020	0.390	0.780	0.80	2.5
-0.030	0.585	1.170	1.23	4.9
-0.050	0.975	1.95	2.27	14.1
-0.100	1.95	3.90	6.89	43.4

로 적어도 공급전압이  $-10\text{mV}$ 이하의 경우에는 (19)식으로 나타내어도 별로 큰 문제는 없을 것으로 생각된다. 그러나 분극곡선상의 그래프상에서  $-10\text{mV}$ 의 공급전압과 그 때의 공급전류를 구하는 것은 쉬운 일이 아니다. 그러므로 (19)식에 의한 분극저항은 교류impedance法에 의해서 구할 수 있다. 이 점에 대해서는 다음에 토론한다.

### 9. Stern-Geary식의 유도

$\eta = -10\text{mV}$ 이하의 경우에는 (19)식으로 나타낼 수 있었으나  $\eta$ 가  $-20 \sim -30\text{mV}$  이상이 되면 그 오차는 크기 때문에 Stern-Geary식으로 나타낼 수 있다. 즉,

$$|\eta|/i = \beta_c \cdot \beta_a / 2.3 i_o (\beta_c + \beta_a) = R \cdot P \dots \dots \dots (20)$$

$\therefore i_o = K/RP$  혹은  $i_{cor} = K/R \cdot P$  단,  $K = \beta_c \cdot \beta_a / 2.3(\beta_c + \beta_a)$

(20)식도 실용적인 측면에서 생각하여 보면 양극 및 음극반응의 기울기를 정확하게 구하고 또, 미소과전압을 구하는 것은 결코 쉽지 않다. 그러므로 (14)식으로 나타내었을 경우를 생각하여 보자.  $i = i_c - i_a$ 에서 인가전압이 크면  $i_a = 0$ 이 되어 무시할 수 있다. 그렇다면 어느 정도의 인가전압이 가하여졌을 때  $i_a = 0$ 이 되어 (13)식을 간단히 (14)식으로 나타낼 수 있겠는가를 표3에서 알아보자. 표3에서는  $-0.1\text{V}$  이상일 경우에는 오차가 2.0% 이하이고  $\eta$ 가  $-0.2\text{V}$  이상일 때는 0.01% 이하임을 알 수 있다. 그러므로 분극곡線上 과전압이  $-0.1\text{V}$  이상이 되면 2차항은 무시하고 (14)식으로 나타내어도 별로 문제가 없다. 따라서 (14)식은 Tafel의 실험식  $\eta = a + b \log i$ 와도 밀접한 관계가 있으며 우리가 자주 이용하는 식이다. 이상의 관계를 그림9에 나타내고 있다. 그리고 Stern-Geary식을 다시 정리하여 보았다.

$$\begin{aligned} i &= i_o \{ \exp(-\alpha n F \eta / RT) - \exp(\beta n F \alpha / RT) \} \\ &= i_o (10^{-\alpha n F \eta / 2.3 RT} - 10^{\beta n F \alpha / 2.3 RT}) \quad (1 - \alpha = \beta) \\ &= i_o (10^{-\eta / \beta_c} - 10^{\eta / \beta_a}) \\ &= i_o \{ 1 - 2.3 \eta / \beta_c - (1 + 2.3 \eta / \beta_a) \} \\ &= 2.3 |\eta| i_o \cdot \left( \frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{\beta_a} \right) \\ &= 2.3 |\eta| i_o \cdot (\beta_c + \beta_a) / \beta_c \cdot \beta_a \end{aligned}$$

$$\therefore |\eta|/i = \beta_c \cdot \beta_a / \{ 2.3 \cdot i_o (\beta_c + \beta_a) \}$$

(단,  $\beta_c = 2.3 RT / \alpha n F$ ,  $\beta_a = 2.3 RT / \beta n F$ )

표 3. Butler-Volmer식과 근사식에 의한 오차의 비교  
 $\alpha = 0.5$   $i_o = 1\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$   $T = 298\text{K}$

$\eta$	$\eta F / 2RT$	$i_o e^{-\alpha n F \eta} / RT$	$i_o [e^{-\alpha n F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) n F \eta / RT}]$	Err%
0	0	100	0	
-0.001	-0.02	1.02	0.04	-2450
-0.005	-0.10	1.10	0.195	-464
-0.010	-0.195	1.21	0.39	-210
-0.020	-0.390	1.48	0.80	-85
-0.030	-0.585	1.79	1.23	-45.5
-0.050	-0.975	2.65	2.27	-16.7
-0.100	-1.95	7.03	6.89	-2.0
-0.200	-3.89	49.40	49.38	-0.04

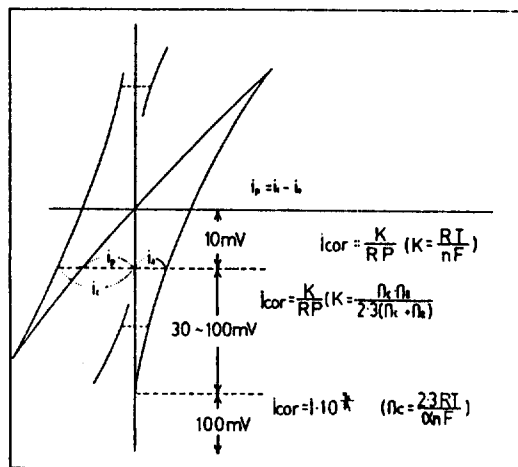


그림 9. 과전압의 증가에 의한 Butler-Volmer식의 변형

### 10. 끝맺음

지금까지 Butler-Volmer식을 중심으로 한 여러 가지 이론식에 대해서 논의하여 보았다. 특히, Butler-Volmer식은 과전압이 활성화지배일 때에 적용되는 이론식이며, 금속구조물의 부식속도를 평가할 때에 잘 이용되고 있는 중요한 식이다. 그러므로 부식문



체를 다루는 대부분의 책에서는 Butler-Volmer式에 대해서 언급하고 있다. 그러나 이론식의 유도과정이 생략된 경우가 많기 때문에 처음 공부하는 독자들로서는 이해의 어려움을 겪는 경우가 많을 것으로 생각되어진다. 아무쪼록 여기서 논의한 내용이 독자들의 이해에 조금이나마 도움이 되었으면 하는 마음 간절하다.

### 11. 참고문헌

1. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner: Electrochemical Methods Fundamentals and Application, John Wiley & Son Inc., p. 103 (1981)
2. 田村英雄, 松田好晴: 現代電気化学, 培風館 p. 102 (1981)
3. 松田誠吾, 松島巖: 腐食反応과 速度制御, 産業図書, p. 373 (1980)
4. 松田好晴, 小食興太郎: 溶液内の 이온平衡, 化学同人, p. (1981)
5. 文献(3), 43
6. Jo'M. Bockris, A. K. N Reddy: Modern Electrochemistry, Vol. 2, p. 1238 (1973)
7. 崔相業: 一般化学, 光林社, p. 327 (1972)
8. 新版製錬: 冶金物現化学, 日本金属学会, 46 (1974)
9. 文献(1), p. 99
10. 文献(1), p. 92
11. 加藤正義etal: 現代電気化学概論, 寸私社, p. 63 (1981)
12. 沖猛雄: 金属電気化学, 共立出版株式会社, p. 55 (1981)
13. 佐藤敏彦, 酒井茂: アルトピア, 6, p. 51~68 (1979)