

# 계면 전기 화학에서 평형 전극 포텐셜이란 무엇인가?\*

邊 秀 一

韓國科學技術院 材料工學科

## What Do We Mean by Equilibrium Electrode Potential in Interfacial Electrochemistry?\*

Su-II Pyun

Department of Materials Science and Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology  
# 373-1 Kusong-Dong Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

### 1. 문제 제기

계면 전기화학과 부식 분야에서 “전극 포텐셜”이란 용어가 흔히 사용된다. 이 분야에서 쓰이는 다른 용어가 그러하듯이 그의 意味가 物理學的으로 잘 定立되어 있지 못하다. 재료 탄성론에서 “stress”와 “strain”과의 관계와 비슷하게 “전극 포텐셜”은 “전류”(current; flux)에 대하여 conjugate 양이 되며, 두 양은 각각 전극 열역학과 전극 반응 속도론 분야에서 중요한 의미를 갖는다. 본 원고에서 Galvanic 포텐셜과 Voltaic 포텐셜의 개념을 이용하여 전극 포텐셜에게 물리적 의미를 부여하고자 한다.

### 2. Galvanic 포텐셜과 Voltaic 포텐셜과의 관계

독일 전기화학자 E. Lange(1933)는 다음과 같은 정의식에 의하여 Galvanic 포텐셜  $\phi$ 와 Voltaic 포텐셜  $\Psi$ 를 정의 하였다.<sup>1, 2)</sup>

$$\phi \equiv \Psi(\sigma) + \chi(\text{dipole}) \quad (1)$$

여기서  $\phi$  = 응축상(고상 또는 액상) 내부의 내부 포텐셜(Galvanic 포텐셜)(측정 불가능한 양) [V];  $\Psi(\sigma)$  = 자유 표면 전하  $\sigma$ 에 의한 외부 포텐셜(Voltaic 포텐셜)(측정가능한 양) [V]. 이는 때때로 접촉계면 포텐셜(contact potential)<sup>3)</sup>이라 불리워진다;  $\chi$  = dipole에 의한 표면 포텐셜(측정 불가능한 양) [V]을 뜻한다.

특수한 경우로서 만약에  $\sigma=0$ 일 때

$$\phi = \chi(\text{dipole}) \quad (2)$$

이 된다. 또한 만약에  $\chi=0$  즉 동일한 도선을 사용할 때, 양 단자간의 Galvanic 포텐셜 차이는 Volta 포텐셜 차이와 같아져

$$\phi = \Psi \quad (2)'$$

가 성립된다. 따라서 이 경우에 양 단자간의

\* 본 강연은 1994. 5. 21(토) 부산, 한국해양대학교에서 개최된 한국부식학회 춘계 학술발표회의에서 발표된 내용이다.

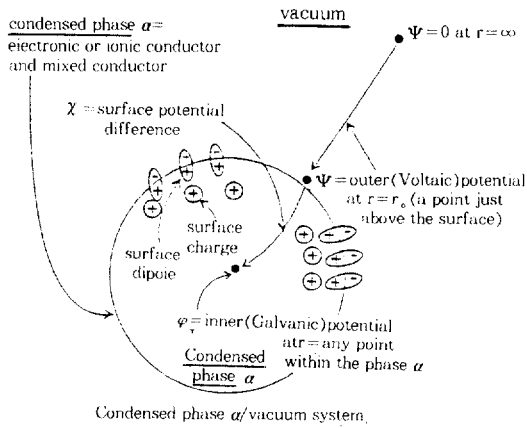


Fig. 1 Schematic representation of inner potential  $\phi$ , outer potential  $\Psi$  and surface potential  $\chi$  of a condensed phase  $\alpha$ . Reference state of outer potential at infinity in the vacuum.

Galvanic 포텐셜 차이를 측정할 수 있게 된다. (2)' 식은 내부 포텐셜 측정의 원리가 된다. 어떤 구대칭상 표면 바로 위에서의 Voltaic 포텐셜은  $r=\infty$ 에서  $r=r_0$ (표면 바로 위)까지 단위 전하를 전장(보존력장)\*1)에 대항(또는 순응)하여

가져 오는데 필요한 단위 전하당 에너지\*2)를 의미한다.

Fig. 1에서 응축상은 일반적으로 고체 물리학에서 전자 전도체 또는 혼합 전도체 또는 이온 전도체를 의미한다. 그런데 전기화학에서 응축상은 바로 전극이나 전해질을 의미한다. Voltaic 포텐셜  $\Psi$ 는 진공상의 2점(동일상) 사이의 포텐셜 차이를 의미하는데 비해서, Galvanic 포텐셜  $\phi$ 는 응축상/진공 상계면을 통한 포텐셜 차이를 뜻한다. Voltaic 포텐셜의 기준점  $\Psi=0$ 으로서 진공상에서의  $r=\infty$ 인 점을 택할 수 있다.

Fig. 2에서  $\sigma$ =자유 표면 전하;  $\sigma_{\alpha/\beta}$ =계면 전하;  $dip.$ =자유 표면 전기 쌍극자;  $dip_{\alpha/\beta}$ =계면 전기 쌍극자를 뜻한다. Fig. 2(a)(접촉 전)와 2(b)(접촉 후)로부터 다음과 같은 (3)과 (4)식이 각각 성립된다.

$$\phi'_\alpha = \Psi'_\alpha(\sigma'_\alpha) + \chi_\alpha$$

$$\phi'_\beta = \Psi'_\beta(\sigma'_\beta) + \chi_\beta \quad (\text{접촉 전}) \quad (3)$$

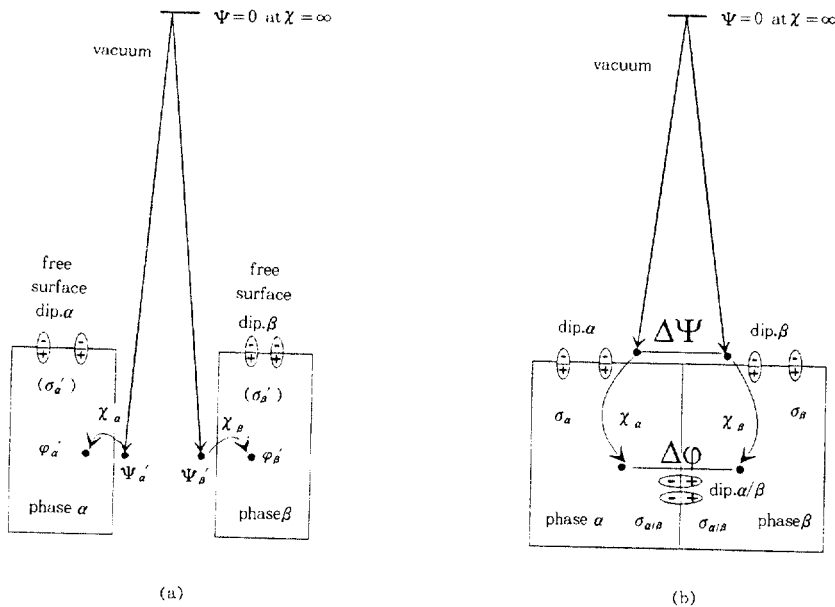


Fig. 2 Inner potential difference  $\Delta\phi$  and outer potential difference  $\Delta\Psi$  of  $\alpha/\beta$  interface.  $\sigma$ =charge;  $dip.$ =dipole of free surface and interface: (a) before contact, (b) after contact.

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha &= \Psi_\alpha(\sigma_\alpha) + \chi_\alpha \\ \varphi_\beta &= \Psi_\beta(\sigma_\beta) + \chi_\beta \\ \Delta\varphi_{\alpha/\beta} &= \Delta\Psi_{\alpha/\beta} + \Delta\chi_{\alpha/\beta} \quad (\text{접촉 후}) \quad (4) \end{aligned}$$

여기서  $\Delta\varphi_{\alpha/\beta}$ =Galvanic 포텐셜 차이(1739-1798);  $\Delta\Psi_{\alpha/\beta}$ =Voltaic 포텐셜 차이(1745-1827)를 뜻한다. 특수한 경우로서  $\Delta\chi_{\alpha/\beta}=0$ (동일한 도전)이면,  $\Delta\varphi_{\alpha/\beta}=\Delta\Psi_{\alpha/\beta}$ 이 성립된다(내부 포텐셜의 측정 원리). 고체 물리학에서는 Galvanic 포텐셜과 Voltaic 포텐셜의 구별없이  $\Delta\varphi_{\alpha/\beta}=\Delta\Psi_{\alpha/\beta}$ 가 성립되나, 전기화학에서는 일반적으로  $\Delta\varphi_{\alpha/\beta}$ 가  $\Delta\Psi_{\alpha/\beta}$ 와 서로 다르게 정의된다. 즉  $\Delta\varphi_{\alpha/\beta} \neq \Delta\Psi_{\alpha/\beta}$ 가 성립된다.

Fig. 3에서  $\epsilon_F$ 는 Fermi 준위(포텐셜);  $\mu_e$ 는 electron의 화학포텐셜;  $\alpha_e$ 는 electron의 실제 포텐셜을 의미한다. 특히  $\alpha_e \equiv \mu_e$

$-e\chi$ [eV/electron] =  $\mu_e - F\chi$ [J/mol electron] =  $-w$ (일함수)가 된다. 진공내에 놓여있는 고상으로부터 진공으로 방출되는 열전자의 포화 유속  $J_{sat}$ 는 다음과 같은 Richardson식으로 표시된다.

$$J_{sat} = CT^2 \exp(-w/kT) [A/cm^2] \quad (5)$$

여기서 C=상수; T=절대온도;  $w$ =일함수 =  $e\chi - \mu_e$ ;  $k$ =Boltzmann상수를 뜻한다. 두 금속상  $\alpha$ 와  $\beta$ 를 서로 접촉하기전의 상태인 Fig. 3a 상태에서 서로 접촉시킨 후의 상태인 Fig. 3b의 상태로 바꾸면, (5)식에 의하여 작은  $w$ 값(높은  $\epsilon_F$ 값) 갖는 금속상  $\beta$ 로부터 보다 큰  $w$ 값(낮은  $\epsilon_F$ 값)을 갖는 금속상  $\alpha$ 로 electron이 이동하게 된다. 그 결과 Fig. 3b에서 보듯이  $\beta$ 상의 표면전하<sup>\*3)</sup>는 (+)로 하전되고,  $\alpha$ 상의 표면전하는 (-)로 하전하게 된다. 접촉계면에서의 전기 화학 평형 [정확하게 이야기하면 전자적 평형(electronic equilibrium)]은  $J_{\alpha \rightarrow \beta} = J_{\beta \rightarrow \alpha}$  ( $e_\alpha \neq e_\beta$ )가 되는 조건 (6)식을 만족해야 한다.

$$\eta_e(\alpha) = \eta_e(\beta) \quad (6)$$

여기서  $\eta_e(\alpha) \equiv \epsilon_F(\alpha)$ ;  $\eta_e(\beta) \equiv \epsilon_F(\beta)$ .  $\eta_e(\alpha)$ 는  $\alpha$ 상 내의 전자(electron)의 전기화학 포텐셜을 의미하며, 단위는 [eV/electron] 또는 [J/mol electron]으로 나타내며, Onsager 계수  $L_{ij}=0$ (electron과 ion사이의 coupling factor=0)가 되는 조건아래에서  $\eta_e(\alpha) = \mu_e(\alpha) - e\varphi_\alpha$  [eV/electron] 또는  $\eta_e(\alpha) = \mu_e(\alpha) - F\varphi_\alpha$  [J/mol electron]로 표시된다(E. Lange의 정의식<sup>1,2)</sup>).  $\eta_e$ 는  $\alpha_e$ 의 향으로 표시하면  $\eta_e(\alpha) = \alpha_e(\alpha) - e\Psi_\alpha$  또는  $\eta_e(\alpha) = \alpha_e(\alpha) - F\Psi_\alpha$ 가 된다. 마찬가지로  $\eta_e(\beta) = \mu_e(\beta) - e\varphi_\beta = \alpha_e(\beta) - e\Psi_\beta$  또는  $\eta_e(\beta) = \mu_e(\beta) - F\varphi_\beta = \alpha_e(\beta) - F\Psi_\beta$ 가 성립된다(E. Lange의 정의식<sup>1,2)</sup>). 여기서 주의할 것은 화학(전기화학) 포텐셜은 열역학적으로 보아 어떤 임의의 상  $\alpha$  내의 어떤 임의의 성분  $i$  (electron 또는 이온)의 부분몰 자유에너지에 해

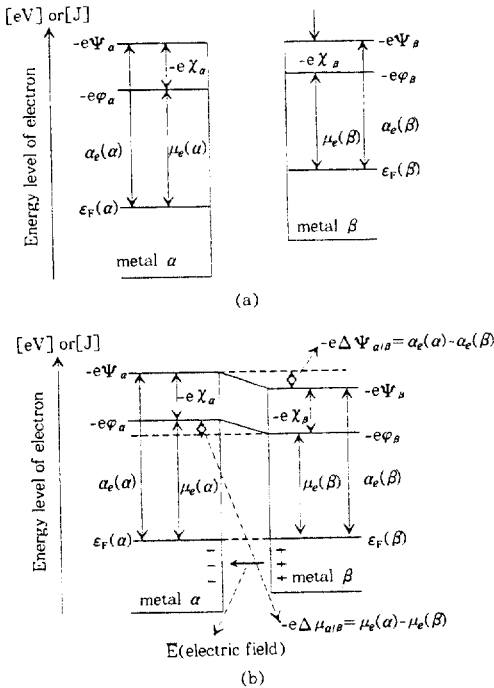


Fig. 3 Inner potential difference  $\Delta\varphi$  and outer potential difference  $\Delta\Psi$  of metal  $\alpha$ /metal  $\beta$  interface : (a) before contact between metal  $\alpha$  and metal  $\beta$ , (b) after intimate contact between metal  $\alpha$  and metal  $\beta$

당된다. 따라서 상  $\alpha$  또는  $\beta$  내에서 성분  $i$ 의 화학(전기화학) 포텐셜  $\mu_i(\alpha)$ ,  $\eta_e(\alpha)$ ,  $\mu_e(\beta)$ ,  $\eta_e(\beta)$  등이 정의된다. 이에 대하여 전기적 포텐셜은 어떤 상  $\alpha$  또는  $\beta$  내에서 (내부 포텐셜) 일정하게 유지되기 때문에  $\varphi_\alpha$ ,  $\varphi_\beta$  등으로서 정의된다. 마찬가지로  $\alpha$  또는  $\beta$  표면 바로 위(외부 포텐셜)이 일정하게 유지되기 때문에  $\Psi_\alpha$ ,  $\Psi_\beta$  등으로서 정의된다. 상  $\alpha$ 와  $\beta$  사이에 전자적 평형이 이루어지므로 (6)식에 의하여

$$\begin{aligned} -\Delta\varphi_{\alpha/\beta} &= (\varphi_\alpha - \varphi_\beta) = [\mu_e(\alpha) - \mu_e(\beta)]/e \\ -\Delta\Psi_{\alpha/\beta} &= (\Psi_\alpha - \Psi_\beta) = [\alpha_e(\alpha) - \alpha_e(\beta)]/e \\ &= -(w_\alpha - w_\beta)/e \end{aligned} \quad (7)$$

가 성립된다. 여기서  $\alpha_e(\alpha) = -w(\alpha)[w(\alpha)$ 는 상

$\alpha$ 내의 electron의 일함수];  $\alpha_e(\beta) = -w(\beta)[w(\beta)$ 는 상  $\beta$ 내의 electron의 일함수]가 성립된다.

E. Lange(1933)의 정의식<sup>1,2)</sup>을 다시 한번 상기하면  $\varphi$ (not measurable)  $\equiv \Psi$ (measurable) +  $\chi$ (not measurable),  $\eta_i = \mu_i + z_i e \varphi = \alpha_i + z_i e \Psi$ ;  $\alpha_i = \mu_i + z_i e \chi = -w$  등이 성립된다. Fig. 4a의 M/S계면에서 전자적 평형조건  $\eta_{e(M)} = \eta_{e(S)}$ 로부터 다음과 같이 (8)식이 성립된다.

$$\begin{aligned} -\Delta\varphi_{M/S} &= (\varphi_M - \varphi_S) = [\mu_{e(M)} - \mu_{e(S)}]/e \\ &= -\Delta\mu_{e(M/S)}/e \\ -\Delta\Psi_{M/S} &= (\Psi_M - \Psi_S) = [\alpha_{e(M)} - \alpha_{e(S)}]/e \\ &= -\Delta\alpha_{e(M/S)}/e \end{aligned} \quad (8)$$

(8)식은 Fig. 3(b)에서 표시한 (7)식과 비슷하다. 마찬가지로 Fig. 4(b)의 M/S계면에서 cation 평형조건  $\eta_{i(M)} = \eta_{i(S)}$ 로부터 다음과 같이 (9)식이 성립된다.

$$\begin{aligned} -\Delta\varphi_{M/S} &= [\Delta\mu_{i(M/S)}]/(z_i e) \\ &= -[\mu_{i(M)} - \mu_{i(S)}]/(z_i e) \\ -\Delta\Psi_{M/S} &= [\Delta\alpha_{i(M/S)}]/(z_i e) \\ &= -[\alpha_{i(M)} - \alpha_{i(S)}]/(z_i e) \end{aligned} \quad (9)$$

### 3. 전극 포텐셜의 물리적 해석<sup>4,5)</sup>

2절에서 언급했듯이 electrostatic 포텐셜 개념으로부터 유도된 포텐셜 차이 개념은 전기화학에서 에너지준위의 관점에서 그 물리적 의미를 찾아본다. 전극의 Fermi 준위가 바로 전극내의 electron의 전기화학 포텐셜[전자(electron)의 평균 Gibbs 자유 에너지  $\Delta G$ 에 해당]이며,  $\eta_e$ 는  $x = \infty$ 로부터 고립 전자를 용축상(전극)내로 도입할 때 필요한 에너지 변화를 의미한다.  $\eta_e = \alpha_e - e\Psi$ 가 성립된다.  $\eta_e$  보다 차라리 실제 포텐셜  $\alpha_e$ 를 용축상(전극)내의 전자의 고유 에너지 값으로 생각하는 것이 합리적이다. 왜냐하면  $\eta_e$ 는 외부 포텐셜  $\Psi(\sigma)$ 값을 포함하고 있기 때문이다.

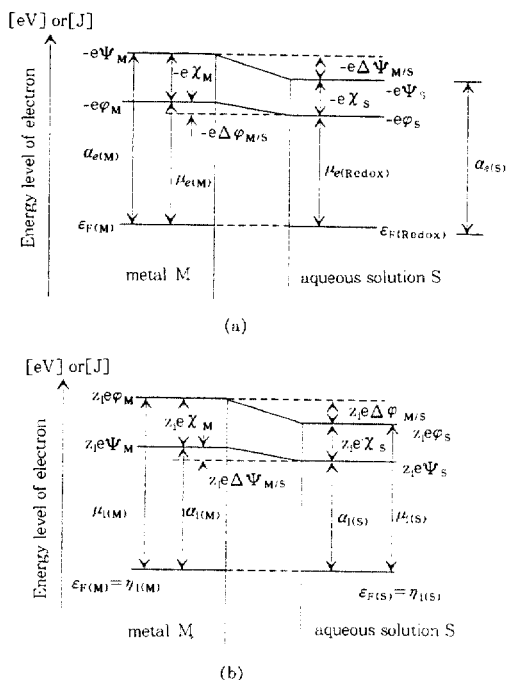


Fig. 4.  $\Delta\varphi$  and  $\Delta\Psi$  caused by electron transfer and cation transfer through M/S interface : (a) electronic equilibrium at metal/aqueous solution interface, (b) cationic equilibrium at metal/aqueous solution interface.

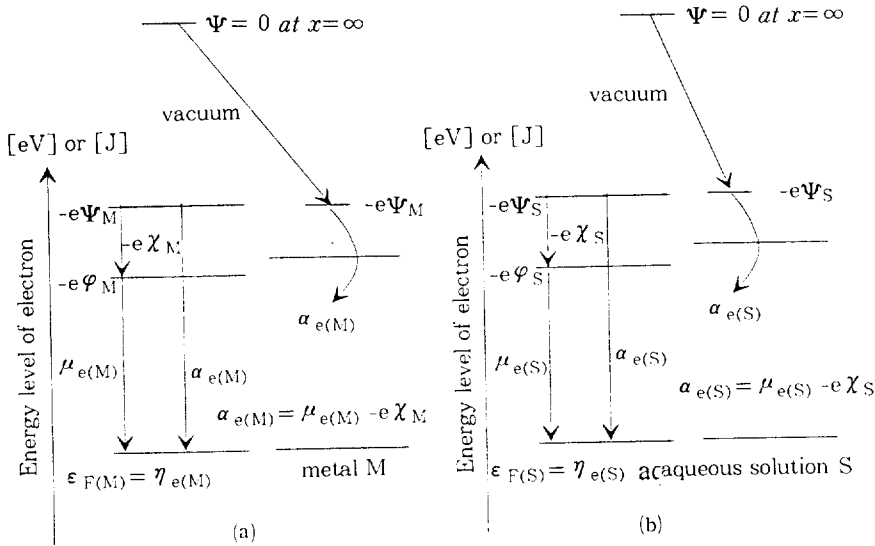


Fig. 5 Electronic equilibria at  $M/V$  and  $S/V$  interfaces : (a) metal/vacuum interface, (b) solution/vacuum interface.

즉  $\Psi(\sigma)$  값에 따라 달라지므로 용촉상의 고유한 성질을 나타내는 양이 아니다. 이에 대하여  $\alpha_e$ 는  $\Psi(\sigma)$  값에 관계없이 용촉상내의 에너지 준위를 나타내는 전극의 고유한 전기화학적 성질을 표시한다.  $M/V$  계면에서 전자적 평형조건은 다음과 같이 표시된다[Fig. 5(a)].

$$\alpha_{e(M/V)} = \mu_{e(M)} - e\chi_{M/V} = -w_{M/V} \quad (10)$$

여기서 일함수  $w_{M/V}$ 는 금속상에 따라 결정되는 고유에너지값을 나타낸다. 마찬가지로  $S/V$  계면에서 전자적 평형조건은 다음과 같이 표시된다[Fig. 5(b)].

$$\alpha_{e(S/V)} = \mu_{e(S)} - e\chi_{S/V} \quad (11)$$

$M/S$  계면을 통과하는 electron의 전기화학 포텐셜(평균 Gibbs 자유 에너지)의 차이는

$$\alpha_{e(M/S)} = \eta_{e(M)} - \eta_{e(S)} \quad (12)$$

로 표시된다. (12)식으로부터

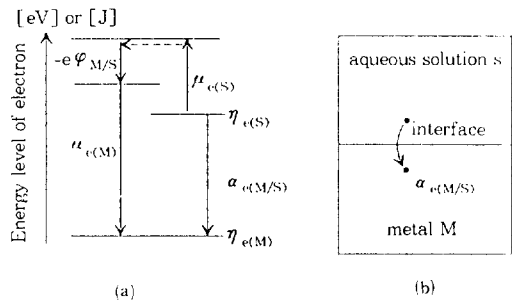


Fig. 6 Electron transfer through  $M/S$  interface and the corresponding energy diagram : (a) energy diagram under the assumption of  $\Delta\phi_{M/S} > 0$ , (b) electron transfer through  $M/S$  interface.

$$\alpha_{e(M/S)} = \mu_{e(M)} - e\Delta\phi_{M/S} - \mu_{e(S)} \quad (13)$$

이 성립된다.  $\Delta\phi_{M/S} > 0$ 인 경우,  $\mu_{e(M)} < 0$  및  $\mu_{e(S)} < 0$ 이며,  $M/S$  계면을 통과하는 electron의 에너지변화를 나타내는 diagram은 Fig. 6(a)에 표시되어 있다.

Fig. 7에서  $\alpha_e$ 는  $M$ ,  $S$ 와  $V$ 상내에서의 electron의 실제 포텐셜을 의미하고,  $E$ 는 측정되는 전극

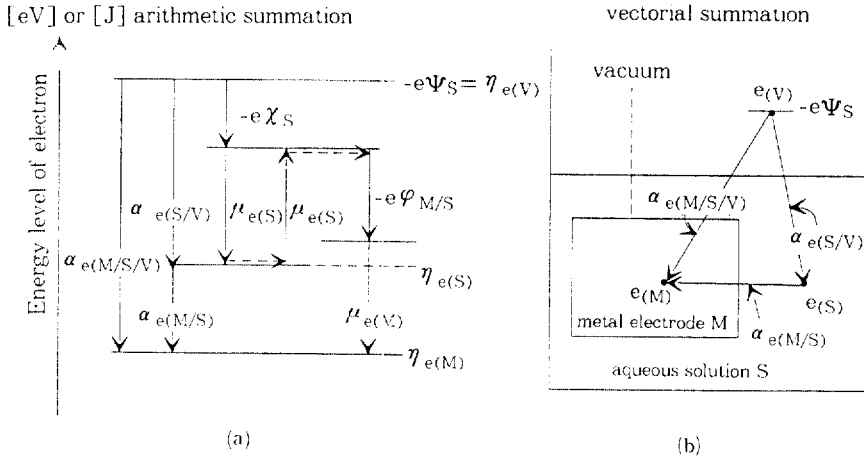


Fig. 7 Physical meaning of electrode potential (single electrode fully immersed) : (a) energy diagram under the assumption of  $\Delta\phi_{M/S} > 0$ ,  $E = -\alpha_{e(M/S/V)}/e$ , (b) electron transfer through S/V, M/S and M/S/V interfaces,  $\alpha_{e(M/S/V)} = \alpha_{e(S/V)} + \alpha_{e(M/S)}$ .

포텐셜을 의미한다. 전극내의 electron의 실제 포텐셜은  $\alpha_{e(M/S/V)} = \alpha_{e(M/S)} + \alpha_{e(S/V)}$ 로 표시된다. 그러므로

$$\alpha_{e(M/S/V)} = \mu_{e(M)} - e\Delta\phi_{M/S} - e\chi_{S/V} \quad (14)$$

Fig. 7(a)로부터 (14)식이 성립되는 것을 쉽게 알 수 있다. (14)식은 대단히 중요한 관계식으로서 다음과 같은 의미를 갖는다.  $\mu_{e(M)} = \text{一定}$ 하고, 수용액 표면 포텐셜차  $\chi_{S/V} = \text{一定}$ 할 때, 전극내의 electron의 실제 포텐셜은  $\Delta\phi_{M/S}$ 에 따라서 직선적으로 변화되고, 수용액중의 electron의 화학 포텐셜  $\mu_{e(S)}$ 에 의존하지 않는다. Fig. 8에서 보듯이 수용액중의 electron이 어떠한 에너지값을 갖든지, 고립 전자(electron)가 전극내로 도입됨에 따라 상쇄하게 된다. 즉  $\alpha_{e(M/S/V)}$ 는 수용액중의 electron의 실제 포텐셜  $\alpha_{e(S/V)}$ 가 어떤 값을 갖든지  $\alpha_{e(S/V)}$ 에 관계치 않는다. 전극 포텐셜  $E$ 는 전극내의 전자의  $\alpha_{e(M/S/V)}$ 로 표시된다 :

$$\begin{aligned} \text{즉, } -eE &= \alpha_{e(M/S/V)} = \alpha_{e(M/S)} + \alpha_{e(S/V)} \\ &= \mu_{e(M)} - e\Delta\phi_{M/S} - e\chi_{S/V} \end{aligned} \quad (15)$$

(15)식은  $\mu_{e(M)}$ 과  $\chi_{S/V}$ 를 각각 일정하게 유지할 때의 electron의 에너지준위로 표시되는 전극 포텐셜을 의미한다(다음에 표시되는 (17)식과 비교하세요).

Fig. 8에서  $\alpha_e$ 는 M, S와 V상내의 electron의 실제 포텐셜;  $E$ 는 측정된 전극 포텐셜을 각각 의미한다. 외부 포텐셜(접촉 포텐셜)차이  $\Delta\psi_{M/S}$ 는

$$\Delta\psi_{M/S} = \psi_{M/V} - \psi_{S/V} = \frac{[\alpha_{e(M/S/V)} - \alpha_{e(M/V)}]}{-e} \quad (16)$$

으로 표시된다. (15)식과 비슷하게 전극 포텐셜  $E'$ 는 전극내의 이온  $i$ 의 실제 포텐셜로 표시할 수 있다 :

$$\begin{aligned} \text{즉, } z_i e E' &= \alpha_{i(M/S/V)} = \alpha_{i(M/S)} + \alpha_{i(S/V)} \\ &= \mu_{i(M)} + z_i e \Delta\phi_{M/S} + z_i e \chi_{S/V} \end{aligned} \quad (17)$$

(17)식에서  $\mu_{i(M)}$ 과  $\chi_{S/V}$ 는 각각 일정하게 유지되므로,  $E'$ 는  $\Delta\phi_{M/S}$ 에 따라 직선적으로 변화된다. Electron의 에너지 준위로 표시되는 전극 포텐셜  $E = -[\alpha_{e(M/S/V)}]/e$ 와 ion의 에너지 준위로 표시되는 전극 포텐셜  $E' = [\alpha_{i(M/S/V)}]/(z_i e)$

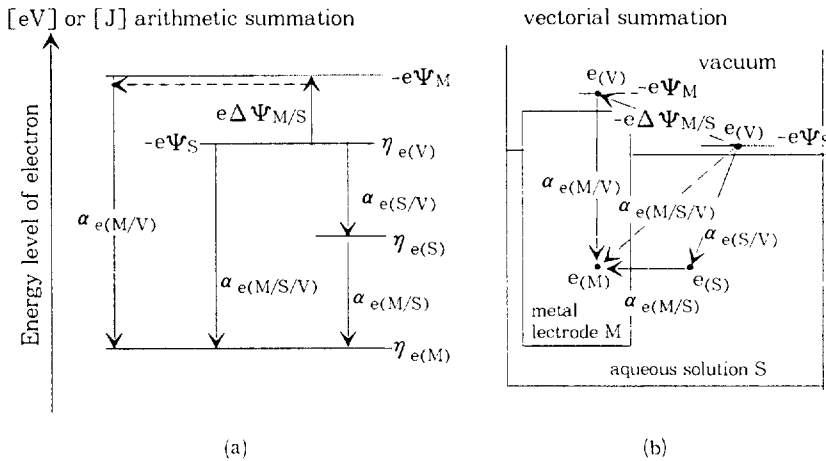


Fig. 8 Physical meaning of electrode potential (single electrode partially immersed) : (a) energy diagram,  $E = -\alpha_{e(M/S/V)}/e$ , (b) electron transfer through  $M/V$ ,  $S/V$ ,  $M/S$  and  $M/S/V$  interfaces,  $\alpha_{e(M/S/V)} = \alpha_{e(S/V)} + \alpha_{e(M/S)}$ .

사이에 직선관계가 성립된다 : 즉  $E = E' + \text{const.}$

전극/전해질 계면을 통한 전자이동에 대한 평형상태, 즉  $\eta_{e(M)} = \eta_{e(S)}$ , 다른 말로 표현하면  $\alpha_{e(M/S)} = 0$ 인 상태에 있는 전극 포텐셜은 수용액중의 산화/환원계의 전자의 실제 포텐셜  $\alpha_{e(S/V)} = -eE$ 에 해당된다. 마찬가지로 전극/전해질 계면을 통한 이온 이동에 대한 평형상태, 즉  $\eta_{i(M)} = \eta_{i(S)}$ , 다른 말로 표현하면  $\alpha_{i(M/S)} = 0$ 인 상태에 있는 전극 포텐셜은 수용액중의 ion의 실제 포텐셜  $\alpha_{i(S/V)} = z_i e E'$ 에 해당된다. 평형 전극 포텐셜은 좁은 意味에서 단극의 평형상태의 포텐셜을 의미하나, 넓은 意味에서 단극 전극 포텐셜뿐만 아니라, 두개의 전극으로 이루어지는 전지의 emf를 함께 포괄적으로 의미한다. 그런데 평형 전극 포텐셜은 “비가역”, “정상상태”의 혼합전극의 부식(혼합)포텐셜과 개념적으로 구별된다.<sup>6)</sup>

#### 4. 맺는말 및 제안

전극 포텐셜  $E$ 란 靜電的 포텐셜이 아니고, 전극내의 하전입자(electron 및 ion)의 에너지 준위를 의미한다. 우선 Galvanic 포텐셜과 Voltaic 포텐셜의 개념을 도입하고 전극내의 electron의

실제 포텐셜  $\alpha_{e(M/S/V)} = -eE$ 의 식으로 표현한다. 전극 포텐셜  $E$ 는 수용액 표면 포텐셜 차이  $\chi_{S/V}$  (일정), 전극계면 포텐셜 차이  $\Delta\phi_{M/S}$  및 전극내의 electron의 화학 포텐셜  $\mu_{e(M)}$ (일정)의 합으로 다음과 같이 표시된다 :

$$\begin{aligned} \text{즉, } -eE &= \alpha_{e(M/S/V)} = \alpha_{e(M/S)} + \alpha_{e(S/V)} \\ &= \mu_{e(M)} - e\Delta\phi_{M/S} - e\chi_{S/V} \end{aligned}$$

또한 전극 포텐셜  $E'$ 는 전극내의 이온  $i$ 의 실제 포텐셜  $\alpha_{i(M/S/V)} = z_i e E'$ 로 정의할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{즉, } z_i e E' &= \alpha_{i(M/S/V)} = \alpha_{i(M/S)} + \alpha_{i(S/V)} \\ &= \mu_{i(M)} + z_i e \Delta\phi_{M/S} + z_i e \chi_{S/V} \end{aligned}$$

Electron 준위로부터 정의되는  $E = -\alpha_{e(M/S/V)}/e$ 와 이온준위로부터 정의되는  $E' = \alpha_{i(M/S/V)}/(z_i e)$  사이에 직선관계가 성립된다. 즉  $E = E' + \text{const.}$

평형상태에서  $\alpha_{e(M/S)} = 0$  또는  $\alpha_{i(M/S)} = 0$ 가 성립된다. 전극 포텐셜은 평형상태의 포텐셜을 의미하고, 부식 포텐셜(“rest potential” 또는 “corrosion potential”)과 개념적으로 구별된다. 부식 포텐셜은 전기적으로 고립된 계( $\text{div } i = 0$  즉 전

하의 source와 sink가 없는 상태)의 혼합 전극에서의 비가역적 포텐셜을 의미한다. 전극/전해질 계면에서의 평형전극 포텐셜과 부식 포텐셜의 개념의 차이는 전극을 통한 이온의 이동을 연구하는데 사용되는 두 종류의 전극 즉 asymmetric 전극<sup>7,8,9)</sup>과 symmetric 전극<sup>7,10,11)</sup>의 경우의 차이와 각각 유사하게 생각할 수 있다. 따라서 계면 전기화학 분야뿐만 아니라 부식분야에서 asymmetric 전극과 symmetric 전극을 통한 물질 전달 및 전극/전해질 계면 반응 연구를 하는데 전극 포텐셜과 부식 포텐셜의 개념을 각각 실제 유용하게 활용할 수 있을 것이다.

## 尾 註

\*1. 보존역장(conservative force field)에서  $\vec{E} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$ 가 성립된다. 여기서  $\vec{E}$  = 전장(vector량)[V/m]=[N/C];  $\psi$  = 전기적 포텐셜(scalar량)[V]=[J/C]. 전기적 포텐셜  $\psi$ 는 경로에 무관한 양이다. 따라서 운동 및 위치에너지 보존법칙이 성립된다. 이와같은 에너지 보존법칙을 만족하는 힘을 보존력이라 한다. 이에 대하여 마찰력과 같은 비보존력을 들 수 있다.

\*2. 열역학 분야에서 계(예를 들면 electron)가 “일”이 수행되면 (+), 계에 대하여 “일”이 수행되면 (-)로 정의된다(“일”에 대한 미국식 부호 규약). 유럽식 부호 규약은 미국식과 정반대가 된다. 그러나 “열”에 대하여 미국식과 유럽식 부호 규약이 동일하며, 계가 “열”을 방출하면 (발열반응)(-), 계가 “열”을 흡수하면 (흡열반응)

(+)로 정의된다.

\*3. 금속상대신에 반도체상을 쓰면 표면 전하(surface charge) 대신에, 공간 전하(space charge)를 띠게 된다.

## 참 고 문 헌

1. E. Lange, Handbuch d. Exp. Physik, **12**(2), 265 (1933).
2. H. Strehlow, Z. Elektrochem., **56**, 119 (1952).
3. H. Rickert, Einf. in die Elektrochemie fester Stoffe, P. 69, Springer Verlag, Berlin (1973).
4. S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., **139**, 1 (1982).
5. 佐藤教男, 電極化學(上), p. 147, 日鐵技術情報 센터 (1994).
6. 변수일, 한국부식학회 학술발표회 특별 강연 (1995. 5. 20. 조선대학교); 한국부식학회지 (1995년 4호지 출판중).
7. R. P. Buck, J. Electroanal. Chem., **210**, 1 (1986).
8. J.-S. Bae and S.-I. Pyun, J. Alloy and Comps., **217**, 52 (1995).
9. T.-H. Yang and S.-I. Pyun, accepted for publication in Electrochim. Acta (1995).
10. C. Lim and S.-I. Pyun, Electrochim. Acta, **38** (18), 2645 (1993).
11. C. Lim and S.-I. Pyun, Electrochim. Acta, **39** (3), 363 (1994).