

부식과학에서 부식(혼합)포텐셜이란 무엇인가?*

邊 秀 一

한국과학기술원 재료공학과

What Do We Mean by Corrosion(Mixed) Potential in Corrosion Science?*

SU-IL 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. 문제제기

Fig. 1은 반투막에 의하여 분리된 두개의 전극 (Zn와 Cu)이 외부 도선 Pt에 의하여 연결된 Daniell 전지를 나타내고 있다. 이 전지에서 Zn가 부식되는 현상을 그림으로 표시하였다. Electron이 부식되는 Zn 전극으로부터 외부 도선을 통하여 Cu 전극을 향하여 이동하게 된다. 이 때 흐르는 전류를 Faradaic 전류 i_F 라 하며, Zn의 부식 속도는 i_F 에 비례하여 증가하게 된다. 따라서 i_F 의 흐름을 저항할 수 있으면, 부식 속도를 감소시킬 수 있다.

Fig. 2는 두 단자의 전기화학 전지모양과 그에 대응하는 등가 impedance를 묘사하고 있다. 연구하려는 금속 전극 여기서는 부식되는 Zn가 working 전극이 되고, 마주 보는 전극 여기서는 Cu가 counter 전극이 된다. Counter 전극은 회로를 완성시키는 역할을 하며, 따라서 흔히 Pt, 혹은 연과 같은 비교적 불활성 도체를 사용한다. i_F 의

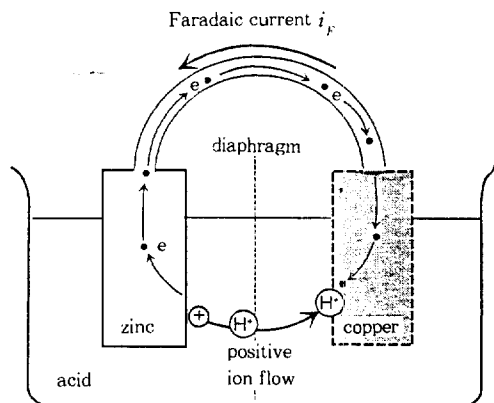


Fig. 1. Reversible galvanic cell between Zn and Cu, corrosion of zinc in the presence of diaphragm.

흐름을 감소시키는 저항체는 working 전극/전해질 계면의 Faradaic 저항 R_f (전하이동 저항 R_d), 전해질 저항(R_e)과 counter 전극/전해질 계면의 저항 R 의 직렬로 연결되어 있다. Cu 표면에 수소이온이 흡착되어 H^+ 이 electron과 결합하게 된다. 그러나 등가저항 R 은 큰 표면적의

* 본 강연은 1995. 5. 20(토) 광주, 조선대학교에서 개최된 한국부식학회 춘계 학술발표회의에서 발표된 내용이다.

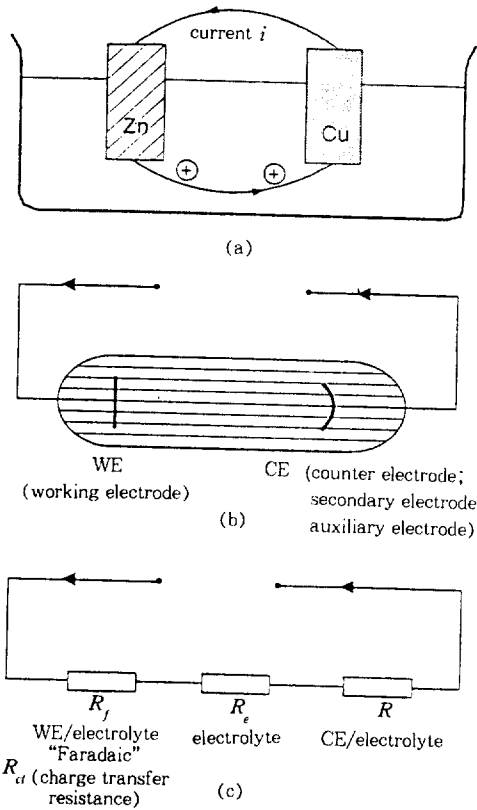


Fig. 2. Two-terminal cell arrangement and cell equivalent impedances. (a) two-terminal cell (b) cell symbol (c) cell equivalent impedances.

전극을 이용함으로써 몹시 낮게 만들 수 있다. R_f , R_e 와 R 이 모두가 부식속도에 영향을 미치는데 특히 R_f 가 보통 대단히 중요한 의미를 갖는다.

Faradaic 전류 i_F 가 흐르기 위하여 두 전극이 반드시 전해질 밖에 있는 외부 도선에 의하여 연결될 필요가 없다. Fig. 3은 Fig. 1과 달리 외부 도선에 연결되지 않고, 직접 서로 접촉되고 있는 혼합 전극으로 이루어지는 화학 전지 모양을 나타내고 있다. 따라서 i_F 는 외부 도선을 통하여 흐르는 대신에, 순전히 혼합 전극내에서 흐르게 된다. 따라서 측정하거나 제어하기가 몹시 힘들게 된다. 산에 놓여있는 거의 순수하고, 균질한, inclusion 이 없는 그러한 금속 전극은

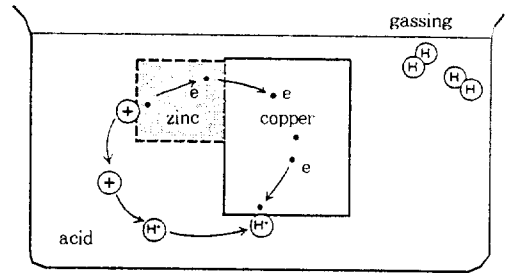


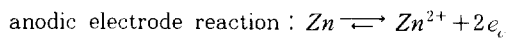
Fig. 3. The "mixed" electrode cell, corrosion of zinc ("sacrificial anode") in contact with copper in the absence of diaphragm. The Faradaic current flows entirely within the electrodes, instead of conveniently via an external wire.

거의 부식되지 않는다. 왜냐하면 순수한 전극은 혼합 전극을 형성 하지 못하여 i_F 가 흐를 수 있는 자리를 제공하지 못하기 때문이다.

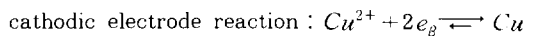
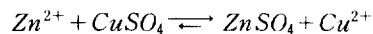
Electron의 이동을 고 저항 외부 도선(고 내부저항 voltmeter)에 의하여 극단적으로 억제시키면, 평형 전극 포텐셜(또는 EMF)이 측정된다. 전극 포텐셜¹⁾은 가역적 평형 포텐셜인데 비해서 부식(혼합)포텐셜은 혼합전극에서 "정상 상태에서"의 "비가역적", "비평형" 포텐셜이라 볼 수 있다. 본 원고에서 부식 포텐셜¹⁾을 전극 포텐셜과 구별하여 설명하고자 한다.

2. 가역 Galvanic 전지

Fig. 4의 anode/전해질 계면, 전해질을 통한 이온 이동, cathode/전해질 계면에서 각각 다음과 같은 반응(평형)이 일어나게 된다.



ionic transport through electrolyte :



전체적 전지 반응은 각 부분 반응의 합으로 이루어 진다.

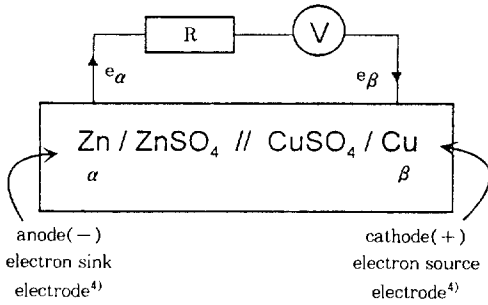


Fig. 4. Reversible Daniell cell.

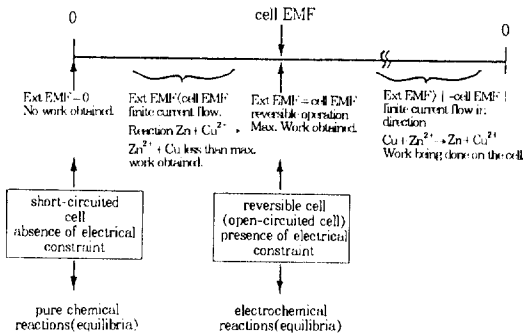
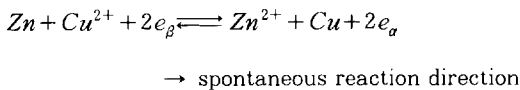


Fig. 5. Relationship of a current-producing cell(a galvanic cell) to a current-consuming cell(an electrolysis cell)⁵⁾.

overall cell reaction :

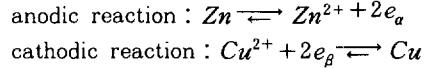


다음 2가지의 경우를 생각해 보자.

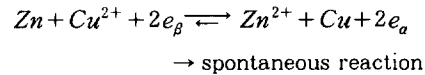
i) $E_{app} < EMF$ 의 경우 : 비가역적 일이 계 (electron)에 대하여 수행된다. 이때 최대 유효 일 $W_{max}(useful) > 0$. 따라서 Gibbs 자유에너지 변화 $\Delta G < 0$ 가 된다[$\because \Delta G = -W_{max}(useful)$]. 특수한 경우로서 $E_{app} = 0$ 이면 비가역도가 최대 값을 나타낸다. 따라서 ΔG 의 감소가 100% 열로 방출된다[no useful work done by the system(electron)].換言하면 $E_{app} = 0$ 의 경우는 외부 회로가 차단된 경우(short-circuited cell)에 해당한다. 실제 Zn 전극을 $CuSO_4$ 수용액에 넣

는 경우를 뜻한다. 이것을 반응식으로 표시하면 $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ on Zn electrode이고 electron이 혼합전극 Cu-Zn내에서 이동한다(Fig. 3 참조).

ii) $E_{app} \approx EMF$: 이 경우가 정확하게 galvanic 전지(self-driven cell)를 의미한다.



overall reaction :



$$\Delta G = -W_{max}(useful) = -zFE$$

= the maximum useful work excluding
 the $\int pdv - work \neq 0$ (1)

여기서 $E = EMF$ (cf. electrode potential!)를 뜻하고, $\int pdv - work$ 는 “the non-useful work”를 뜻한다. 특히 $\Delta G = -zFE$ 표시법을 전기화학평형기술에서의 Helmholtz’s approach라 하며, Nernst’s approach($\sum \nu_i \eta_i = 0, \sum \nu_i \mu_i \neq 0 \rightarrow \sum \nu_i \eta_i = 0$)와 구별되고 2개의 서로 다른 묘사 방법을 이룬다.

ΔG 의 감소가 100% 전기에너지(최대 유효일)로 바꾸어 진다. “reversible” galvanic 전지(open-circuited cell)란 평형상태로부터 미소량 떨어진 상태를 의미한다. 외부 도선을 통한 electron흐름의 방향은 항상 전극 $Zn(\alpha)$ (anode)로부터 전극 $Cu(\beta)$ (cathode)으로 향한다.

3. 순수한 화학 평형과 전기화학 평형과의 차이(Fig. 5 참조)

3.1 순수한 화학 평형

이 경우는 short-circuited cell에 해당한다. 즉 electrical constraint가 없는 경우를 뜻한다. Zn이 녹고 수소가 발생하는 반응(평형)은 다음 2가지 형태로 표시된다.

$\langle Zn \rangle + 2[H^+]_{aq} \rightleftharpoons [Zn^{2+}]_{aq} + (H_2)$: 이온식

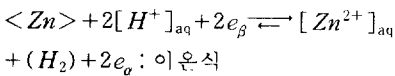
또는

$\langle Zn \rangle + [H_2SO_4]_{aq} \rightleftharpoons [ZnSO_4]_{aq} + (H_2)$: 중성식

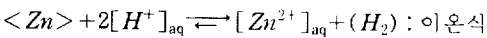
화학평형이 이루어지려면 $v_{1 \rightarrow 2}$ (정반응 속도) = $v_{2 \rightarrow 1}$ (역반응 속도)일 때 $\Delta G = -W_{max}(useful) = 0$ 또는 $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 이 되어야 한다. Electron(계)이 일을 수행하지 않기 때문에 전기적 제한이 없어진다. 換言하면 $v_{1 \rightarrow 2} = v_{2 \rightarrow 1}$ 일 때 $\Delta G^0 =$ 일정한 값을 나타낸다. 표준상태는 보통(ΔG^0)는 보통 1) 임의의 온도 T, P=1 bar(화학 평형에서의 표준 상태)와 2) T=298K, P=1 bar(특히 전기화학 평형에서의 표준상태)의 2가지로 나누어 생각할 수 있다.

3.2 전기화학 평형

이 경우는 reversible galvanic cell에 해당한다. 즉 electrical constraint가 존재하는 경우를 뜻한다. Zn이 녹고 수소가 발생되고 Zn 전극으로부터 electron이 나와 외부 도선을 통하여 흐르는 전기화학 반응(평형)은 다음과 같이 표시된다.



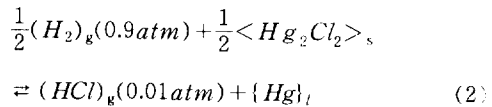
문헌, 교과서 :



J_+ (anode의 산화 반응 속도) = J_- (cathode의 환원반응 속도)일 때 (즉 전기화학 평형이 이루어지려면), $\Delta G = -W_{max}(useful) = -zFE_{emf} \neq 0$ ($\sum \nu_i \eta_i = 0$) 되어야 한다. Electron이 일을 수행하기 때문에 이 계는 전기적 제한을 받는다. 이 때 $\eta_i(\alpha) = \mu_i(\alpha) + zF\phi(\alpha)$ (α phase)가 성립된다.
2, 3) 여기서 $i =$ ion or electron; $\phi =$ Galvanic potential(inner electrical potential)를 뜻한다. 전기화학 평형조건으로서 J_- (산화 반응 속도) =

J_+ (환원 반응 속도)일 때, $\Delta G^0 = -zFE^0$ 의 조건을 들 수 있다. 이 때 ΔG 와 E 의 ⁰는 표준상태(T=298 K, P=1 bar)를 뜻한다. 전기화학평형이란 개념속에 항상 전기적 제한 조건이 내포되어 있다. 다음과 같은 예⁶⁾를 들고 순수한 화학평형과 전기화학 평형의 차이를 생각해 보자.

i) 다음과 같은 순수한 화학 평형이 성립된다고 하자.



i)의 경우는 electrical constraint가 성립되지 않은 경우이며, $dG = -\delta W_{max}(useful) = 0$ 가 성립된다. 즉 불완전 미분형태를 완전 미분 형태로 표시한 식이다.

평형조건은 $\left(\frac{dG}{d\varepsilon}\right)_{P, T} = 0 (G = \min)$

여기서 $\varepsilon =$ degree of reaction을 뜻한다.

$$\therefore \sum \nu_i \mu_i = 0$$
 (3)

(2)식에 $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 조건(즉 $\Delta G = 0$: absence of electrical constraint)을 적용하면

$$\mu_{HCl(g)} + \mu_{HCl(g)}(0.01atm) - \frac{1}{2}\mu_{Hg_2Cl_2(s)} - \frac{1}{2}\mu_{Hg_2(g)}(0.9atm) = 0$$
 (4)

(4)식이 성립된다. 즉 $EMF = 0$ 가 되는 결과가 된다. 그러나 $E = 0$ 는 물리적으로 아무런 의미 없고, 단지 전기적 제한조건이 없음을 의미한다. 따라서

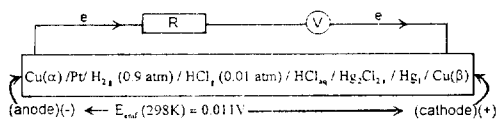
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \Delta G^0(298K) = +10.237kJ/mol Hg_l; K_p = \frac{P_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

$K_p=0.016$ at $T=298$ K 즉 $P_{HCl}=0.01$ atm(평형 분압)일 때 $P_{H_2}=0.39$ atm(평형 분압). 따라서 (2)의 화학평형 관계가 정확하게 성립되지 않는다. 換言하면 실제로

$$\frac{1}{2}(H_2)_g(0.39 \text{ atm}) + \frac{1}{2} \langle Hg_2Cl_2 \rangle_s \\ \rightleftharpoons (HCl)_g(0.01 \text{ atm}) + \{Hg\}_l \quad (2)'$$

의 화학평형이 성립된다.

ii) 다음과 같은 공통의 anion(Cl^-)을 포함하는 galvanic 전지를 구성한다(전기화학 평형).



이 전지가 제대로 작동하려면 다음과 같은 전기화학 평형이 성립된다.

$$\frac{1}{2}(H_2)_g(0.9 \text{ atm}) + \frac{1}{2} \langle Hg_2Cl_2 \rangle_s + (e)_{Hg} \\ \rightleftharpoons (HCl)_g(0.01 \text{ atm}) + \{Hg\}_l + (e)_{Pt} \quad (5)$$

ii)의 경우는 $dG = -\delta' W_{max}(useful) = -zFE_{edn} \neq 0$ 가 성립된다. 換言하면 전자(계)가 외부 도선을 통하여 이동하면서 주변에 대하여 일을 수행한다(presence of electrical constraint). 이 때

$$\sum \nu_i \mu_i \neq 0 \rightarrow \sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (6)$$

(6)식과 같은 조건을 전기화학 평형기술에서의 Nernst's approach라 하며 Helmholtz's approach [$\Delta G = -W_{max}(useful) = -zFE$]와 구별된다. 위의 2가지 approaches를 전기화학 평형에 대한 2가지 접근방법이라 한다. (5) 식에서 e_{Hg} 와 e_{Pt} 는 서로 상쇄되지 않는다. 왜냐하면 $\eta_e(Hg) \neq \eta_e(Pt)$ 이 성립되기 때문이다. 換言하면 (5)식의 $e_{Hg} \neq e_{Pt}$ 을 통하여 mass balance, charge balance는 물론

전기화학 balance 를 동시에 만족시켜주고 있다.

(5)식에 $\sum \nu_i \mu_i = 0$ 조건을 적용하면

$$\mu_{Hg} + \mu_{HCl_g}(0.01 \text{ atm}) - \frac{1}{2} \mu_{Hg_2Cl_2_s} \\ - \frac{1}{2} \mu_{H_2_g}(0.9 \text{ atm}) = \eta_e(Hg) - \eta_e(Pt) \neq 0 \quad (7)$$

$\eta_e(Hg) - \eta_e(Pt) \neq 0$ 의 조건이 전기적 제한을 의미한다. (7)은 $\sum \nu_i \mu_i \neq 0$ (즉 $\Delta G \neq 0$)을 의미한다. (7)식과 (4)식의 다른점을 비교해보세요! Hg 에 $Cu(\beta)$ 를, Pt 에 $Cu(\alpha)$ 를 각각 연결하면, $z = -1$ 이고 동일한 도선(Cu)이므로 $\mu_e[Cu(\beta)] - \mu_e[Cu(\alpha)] = 0$ 가 성립된다. 그러므로

$$\eta_e(Hg) - \eta_e(Pt) = \mu_e[Cu(\beta)] - \mu_e[Cu(\alpha)] \\ - F\varphi[Cu(\beta)] + F\varphi[Cu(\alpha)] \\ = -F[\varphi(Cu(\beta)) - \varphi(Cu(\alpha))] = -FE \quad (8)$$

이 성립된다.

(7)식을 다시 쓰면

$$-FE = \mu_{Hg}^0 + \mu_{HCl}^0 - \frac{1}{2} \mu_{Hg_2Cl_2}^0 \\ - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 + RT \ln \Pi P_i^{\nu_i} \quad (9)$$

여기서 $\Pi P_i^{\nu_i} = \frac{P_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}}$ (P_{HCl} 과 P_{H_2} 는 각각 평형분압이 아님) 뜻한다.

(9)식은 다음과 같이 (10)식으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\Delta G(298 K) = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (10)$$

(10)식을 Van't Hoff의 등온 방정식이라 한다. $\Delta G(298 K) = -1.061$ kJ/mol; $\Delta G^0 = 10.237$ kJ/mol; $RT \ln \frac{P_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} = -11.298$ kJ/mol. (9)식의 양변을 $-F$ 로 나누면

$$E = -\frac{\Delta G(298K)}{F} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \Pi P_i^{z_i} \quad (11)$$

이 된다. (11)식을 Nernst's equation이라 한다.

$$E = +0.011 \text{ V}; RE^0 = -\frac{\Delta G^0(298K)}{F} = -0.106 \text{ V};$$

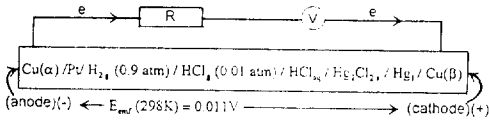
$$-\frac{RT}{F} \ln \Pi P_i^{z_i} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{0.01}{(0.9)^{1/2}} = -\frac{RT}{F} \ln 0.015$$

= -0.117 V. Electrical constraint 0.011 V 때문에 순수한 화학 평형분압 $P_{H_2} = 0.39 \text{ atm}$ 이 galvanic 전지에서의 평형분압 $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$ 으로 증가하는 효과를 나타내며, $K_p = 0.016$ 에서 $\Pi P_i^{z_i} = 0.0105 (\neq K_p)$ 으로 감소시키는 효과를 나타낸다. 위에서 언급한 순수한 화학평형과 전기화학 평형의 경우를 다음 3가지 사실로 정리할 수 있다.

① 순수한 화학 평형이란 전기적 제한 조건이 없는 경우를 의미한다. 즉 정반응속도 = 역반응속도이며, $\Delta G = \Delta G^0 + \frac{RT}{F} \ln \Pi P_i^{z_i}$ [여기서 $\Pi P_i^{z_i} = \frac{P_{HCl}}{P_H^{1/2}}$ (P_{HCl} 및 P_{H_2} 는 평형 분압이 아님)을 뜻한다]으로 부터 $\Delta G = 0$ 일 때 $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

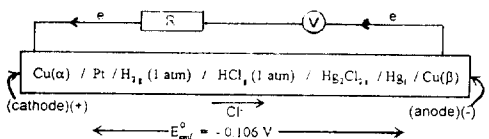
가 성립한다. $K_p = \frac{P_{HCl}}{P_H^{1/2}}$ (P_{HCl} 과 P_{H_2} 는 평형 분압을 표시함)을 의미한다. $K_p = 0.016$ at $T = 298K$.

② (5)식의 galvanic 전지를 다시 구성하면



$T = 298K$ 일 때, $E = \varphi(Hg) - \varphi(Pt) = +0.011V > 0$, $\varphi(Hg) > \varphi(Pt)$, $\Delta G = -FE = -1.061 \text{ kJ/mol} < 0$. 그런데 J_+ (산화속도) = J_- (환원속도)의 조건을 만족시킨다.

③ (5)식의 표준상태의 galvanic 전지를 구성하면



$T = 298 \text{ K}$ 일 때, $E^0 = \varphi(Hg) - \varphi(Pt) = -0.106 \text{ V} < 0$, $\varphi(Hg) < \varphi(Pt)$, $\Delta G^0 = -FE^0 = 10.237 \text{ kJ/mol} > 0$. 그런데 $J_+ = J_-$ 의 조건을 만족시킨다.

4. 전극의 개념

고전 전기화학에서 도체는 다음 2가지 종류로 나누어 진다. 하나는 제1종도체[conductor of the first kind (class)]이며, 이는 전자 전도체(electronic conductor)를 의미하며, 고전적 전극재료로서 금속, 탄소, 백금을 들 수 있다. 다른 하나는 제2종 도체[conductor of the second kind (class)]이며, 이는 이온 전도체(ionic conductor)를 의미하며, 상온에서 수용액(비수용액) 전해질, 고온에서 고체전해질을 들 수 있다. 전극은 다음과 같은 criteria에 의하여 단극과 혼합전극으로 나누어 진다.

4.1 단 극(single electrode)

전극/전해질 계면에서 한개의 전체적 전기 화학 반응(평형)[electrochemical reactions(equilibria)]에 의하여 전극/전해질 계면사이의 전기적 포텐셜 차이(정확하게 이야기하면 inner electrical potential = electrode potential)를 결정하는 경우를 말한다. 예를 들면 $Zn/ZnSO_4(aq)$; $Ag/AgNO_3(aq)$; $Hg/Hg_2Cl_2/sat.KCl$ 를 들 수 있다.

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze$$

① anodic 용해(산화) $\rightarrow J_+$ (산화속도)

② cathodic 석출(환원) $\leftarrow J_-$ (환원속도)

Fig. 6a에서의 초기 상태는 $J_+ > J_-$; $E < E_{eq}$;

$a_{Zn^{2+}}^{actual} < a_{Zn^{2+}}^{eq}$ 등으로 표시된다. 즉 높은 용해속도 때문에 전극이 전해질에 비해 (-)로 하전되고, 시간이 경과함에 따라 전해질층에 pile up된 cation에 의하여 ①의 반응이 더욱 저지(J_+ 되나, 전극층에 남아있는 electron에 의하여 ②의 반응이 더욱 촉진 (J_-)되어 결국 $E = E_{eq}$ (평형상태)에

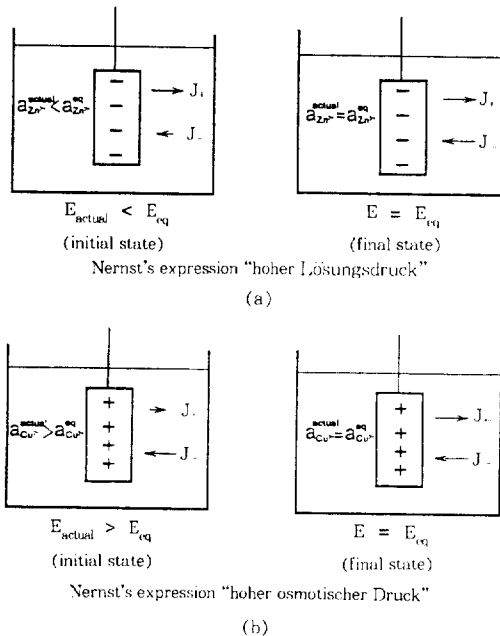


Fig. 6. Formation of electrical double layer. (a) active metal (b) noble metal.

도달하면, $J_+ = J_-$ 이 된다. 그러나 실제 속도론적 제약에 의하여 평형에 도달하기 힘들게 된다.

Fig. 6b에서의 초기상태는 $J_+ < J_- ; E > E_{eq}$; $a_{Cu}^{actual} < a_{Cu}^{eq}$ 등으로 표시된다. 즉 이온이 전자를 받아들이는 경향이 강하기 때문에 (high J_-), 전극이 전해질에 비해 (+)로 하전되고, 시간이 경과함에 따라 전해질층이 (-)로 하전되어 있기 때문에 ①의 반응이 더욱 촉진(J_-)되나, 전극층이 (+)로 하전되어 있기 때문에 ②의 반응이 더욱 저지(J_+)되어 결국 $E = E_{eq}$ (평형상태)에 도달하면, $J_+ = J_-$ 된다. 그러나 실제 Fig. 6a에서처럼 속도론적 제약때문에 평형에 도달하기 힘들게 된다.

4.2 혼합전극[double (mixed) electrode]

전극/전해질 계면에서 동시에 일어나는 두 개의 전체적 전기화학 반응(평형) [electrochemical reactions (equilibria)]에 의하여 전극/전해질 계면사이에 전기적 포텐셜(electrical poten-

tial) 차이("mixed potential" or "corrosion potential")를 결정하는 경우를 뜻한다. 혼합전극은 다음과 같이 2가지 종류로 대별된다. 첫째는 균질 혼합 전극(homogeneous mixed electrode)으로서 초미시전지(submicro-cell)에서 anode와 cathode가 분리되어 있지 않은 그러한 혼합전극을 의미한다. 이 때 anode와 cathode가 동시에 시간적으로, 공간적으로 서로 바뀌어지므로 anode의 전기적 포텐셜 $\phi =$ cathode의 전기적 포텐셜 ϕ 가 같고, 이 전극 포텐셜이 바로 부식(혼합)포텐셜과 같게 된다. 따라서 초미소전지에서는 균일한 전해질 부식(uniform electrolytic corrosion)이 발생된다. 둘째는 이질 혼합 전극(heterogeneous mixed electrode)으로서 미시전지[micro-cell (local-cell; local element)] 또는 거시 전지(macro-cell)에서 anode와 cathode가 분리되어 있는 그러한 혼합 전극을 의미한다. 일반적으로 anode의 전기적 포텐셜 ϕ 이 항상 cathode의 전기적 포텐셜보다 낮으므로 국부 부식(localised corrosion=intergranular corrosion, galvanic corrosion, pitting, stress-corrosion cracking etc)이 발생된다.

5. 평형 전극 포텐셜과 부식 포텐셜과의 차이

i) 평형 포텐셜은 일반적으로 단극 전극 포텐셜뿐만 아니라 EMF (두개의 전극 포텐셜의 차이)를 함께 포괄적으로 의미한다. 가역 반쪽 전지(reversible half-cell)/가역 galvanic 전지(reversible galvanic cell)의 각각 전극/전해질 계면에서 전기화학 평형이 이루어진다. Fig. 7에서 anode 방과 cathode 방사이에 반투막이 존재하기 때문에 anodic 산화속도=cathodic 환원 속도가 같아지고, 이는 일반적으로 $i_0 = i_a = |i_c| = 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \approx 0$ 로 무시할 정도로 낮은 전류밀도를 나타낸다.

Galvanic 전지(자발적 전지)와 전기분해전지

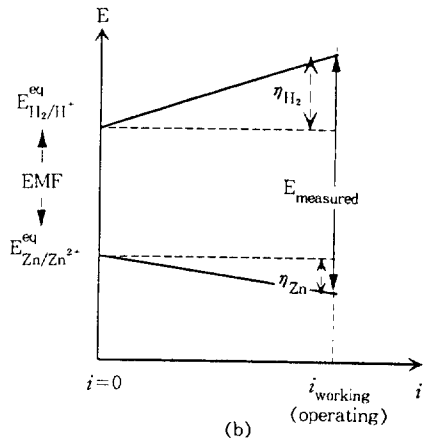
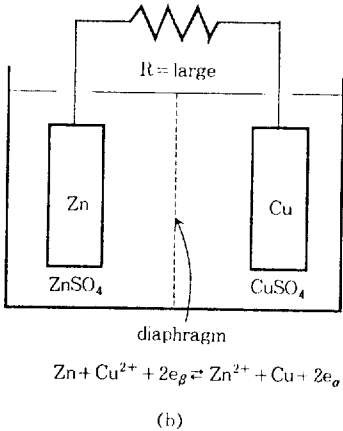
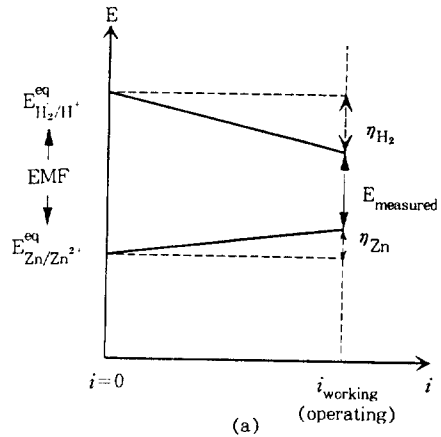
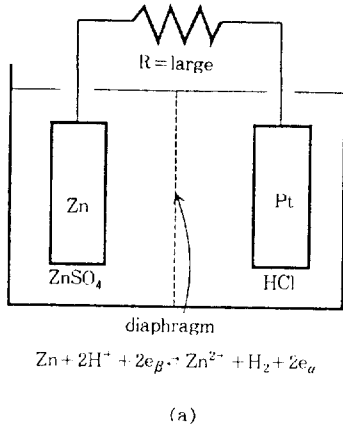


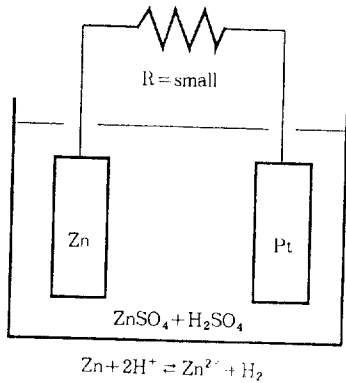
Fig. 7. Galvanic cell(open-circuited cell) (a) zinc-hydrogen cell (b) Daniell cell.

(외부에서 강제적으로 작동시키는 전지)의 분극(polarization)곡선은 각각 Fig. 8(a)와 8(b)에 표시되었다. 前者는 자발적으로 작동되는 전지이므로 실제 측정되는(절어주는) 포텐셜값이 EMF 값(이론치)보다 작게 나타난다. 그러나 後者は 그와 반대로 실제 측정되는 포텐셜값이 이론치보다 크게 나타난다.

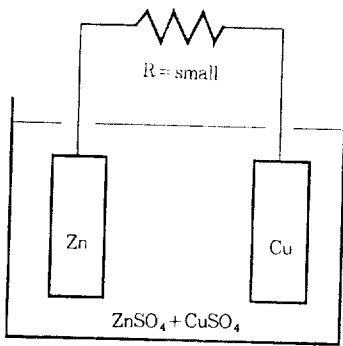
ii) 부식(혼합) 포텐셜[corrosion (mixed) potential]은 단락 부식 전지(short-circuited corrosion cell)에서 정상 상태에서의 혼합전극의 포텐셜을 의미한다. 실제로 정상상태는 평형상태와 구별되는 것이다. 정상상태는 전체적으로 보아

Fig. 8. Polarization curves. (a) galvanic cell(discharging) (b) electrolysis cell(reversed galvanic cell) (charging) η = polarisation (overvoltage).

전류가 흐르지 않는 상태를 의미한다. 그러므로 전기적으로 고립된 상태를 뜻한다. 즉 div $i=0$ [no sink (source) of charge] 상태에서의 혼합전극의 포텐셜을 뜻한다. 혼합전극/전해질계면에서의 electron 또는 ion의 이동이 정상상태이지만, 평형상태가 아니며, 비가역적 상태를 기술하기 때문에 부식 포텐셜은 평형 포텐셜과 구별된다. 즉 $J_+ = |J_-| \neq 0$ 아닌 매우 낮은 값에서 높은 값에 이르기까지 실제로 측정될 수 있는 양이 된다. 부식 포텐셜은 i_c (measurable value)



(a)

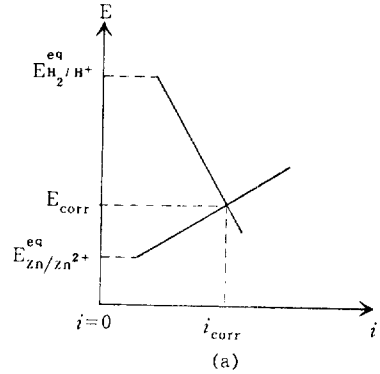


(b)

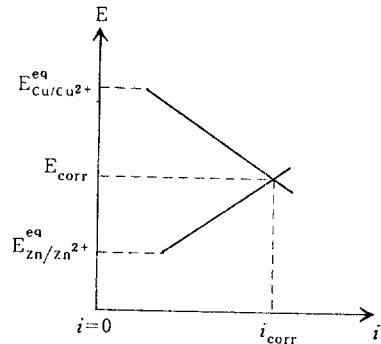
Fig. 9. Short-circuited cell⁷⁾ (a) short-circuited zinc-platinum cell (b) short-circuited Daniell cell.

$= |i_c| \neq 0$ 의 조건하에서 비가역, 비평형 포텐셜이라 볼 수 있다.

Fig. 9의 단락 전지는 anode와 cathode 사이에 반투막이 없고, 전기적으로 직접 접촉되어 있는 전극으로 구성된다. 저항이 몹시 낮으므로 단락 전지란 용어가 생긴 것이다. Fig. 9a와 9b에 표시된 혼합전극의 분극곡선은 Fig. 10a와 10b에 각각 표시되었다. 포텐셜이 E_{corr} 이 되면 $i_a = |i_c| = i_{corr}$ 이 되고, 이 전류밀도는 일반적으로 적어도 측정할 수 있을 정도의 큰 양을 나타낸다. 부식(혼합)포텐셜은 두개의 평형전극 포텐셜의 “mixing”이라 생각되며 (항상 두 전극



(a)



(b)

Fig. 10. Polarization curves. (a) short-circuited corrosion cell (b) short-circuited Daniell cell.

포텐셜사이의 임의의 값을 갖는다) anodic 산화와 cathodic 환원 반응의 공통의 전류밀도(교환 전류밀도; 부식 속도)를 갖는 그러한 포텐셜을 의미한다.

균질 혼합전극과 이질 혼합 전극의 두 종류의 혼합 전극에 대하여 Fig. 10의 분극 곡선이 각각 어떻게 달라지는지 관찰해보자. 첫째 균질 혼합 전극의 경우를 고려하자. Fig. 9a와 9b의 전지에 대하여 emf는 다음과 같이 각각(12)과 (13)식으로 쓸 수 있다.

$$emf(E_{H^2}^{eq} - E_{Zn}^{eq}) = \eta_a + |\eta_c| - I_{corr} \cdot R_i$$

여기서 $I_{corr} \cdot R_i = 0$ (12)

$$emf(E_{Cu}^{eq} - E_{Zn}^{eq}) = \eta_a + |\eta_c| + I_{corr} \cdot R_i$$

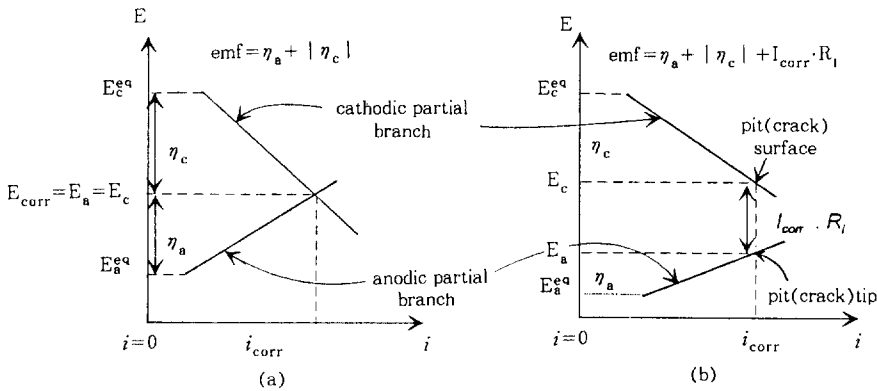


Fig. 11. Polarization curves. (a) general uniform electrolytic corrosion. (b) localised corrosion.

여기서 $I_{corr} \cdot R_i = 0$ (13)

일반적으로 $E_{Zn}^{eq} < E_{corr} < E_{H_2}^{eq}$ 가 성립된다. 이때 E_{corr} 은 바로 Zn의 전기적 포텐셜 = $Pf(H_2)$ 의 전기적 포텐셜과 같게 될 것이며, 이것이 혼합 포텐셜이 된다. Anode와 cathode의 區別이 없어지고 동시에 시간적으로, 공간적으로 anode가 cathode로 또한 반대로 作用한다. 초미소전지에서 $I_{corr} \cdot R_{i, internal}$ (electrolyte between anode and cathode) ≈ 0 가 되고, 그 결과 균일 부식(uniform electrolytic corrosion)이 발생된다. 즉, $E_a^{eq} < E_{corr} = E_a^{actual} = E_c^{actual} < E_c^{eq}$ 가 성립된다.

둘째 이질 혼합 전극을 고려하자. Fig. 9a와 9b의 전지에 대하여 emf는 다음 (14)식으로 표시된다.

$$emf(E_{H_2}^{eq} - E_{Zn}^{eq}) \text{ or } emf(E_{Ca}^{eq} - E_{Zn}^{eq}) = \eta_a + |\eta_c| + I_{corr} \cdot R_i \quad (14)$$

여기서 $I_{corr} \cdot R_i \neq 0$ 에 주의하라. 상순한 균질 혼합 전극과 이질 혼합 전극의 공통점은 $I_{corr} \cdot R_{external \ wire} = 0$ (short-circuited cell, Fig. 9)인 점이다. 그러나 균질 혼합 전극은 $I_{corr} \cdot R_i = 0$ 인데 대하여, 이질 혼합 전극은 $I_{corr} \cdot R_i \neq 0$ 이어서 anode와 cathode 구별이 가능하게 된다.

따라서 $E_{Zn}^{eq} < E_{corr} - \alpha I_{corr} \cdot R_i < E_{corr} < E + (1 - \alpha) I_{corr} \cdot R_i < E_{H_2}^{eq}$ 가 성립된다. 여기서 $E_a = E_{corr} - \alpha I_{corr} \cdot R_i$; $E_c = E + (1 + \alpha) I_{corr} \cdot R_i$, α = transfer coefficient ($0 < \alpha < 1$)를 뜻한다. 그러기에 이질 혼합전극의 금속표면에서 어떤 부식 포텐셜을 정의하는 것은 불가능하다. 균질 혼합 전극과 이질 혼합 전극의 분극 곡선을 Fig. 11(a)와 11(b)에 각각 표시하였다. Fig. 11(a)와 11(b)는 각각 균일 전해질 부식과 국부 부식에 대한 분극곡선을 나타낸다. 특히 Fig. 11(b)에서 i_{corr} 에 해당되는 부식 포텐셜이 명백하게(uniquely) 결정되지 않는다. 왜냐하면 균일(pit)내부와 표면사이의 포텐셜차이가 존재할 수 있기 때문이다.

6. Symmetric 전극과 Asymmetric 전극

이러한 부식 포텐셜과 평형 전극 포텐셜의 개념은 전극을 통한 ion의 이동거동연구에 적용되는 두 가지 경계조건에서의 상황과 유사하다. 이러한 2가지 경계조건하에서 전극의 배치와 전극 배치에 따른 Nyquist plot의 개형은 각각 Fig. 12(a)와 Fig. 12(b)에 표시하였다. Fig. 12(a)는 왼쪽 전극/전해질 계면에서 Faradaic 반응에 의하여 전극내로 들어간 ion이 전극을 통하여 이동하다가, 오른쪽 전극/전해질 계면을

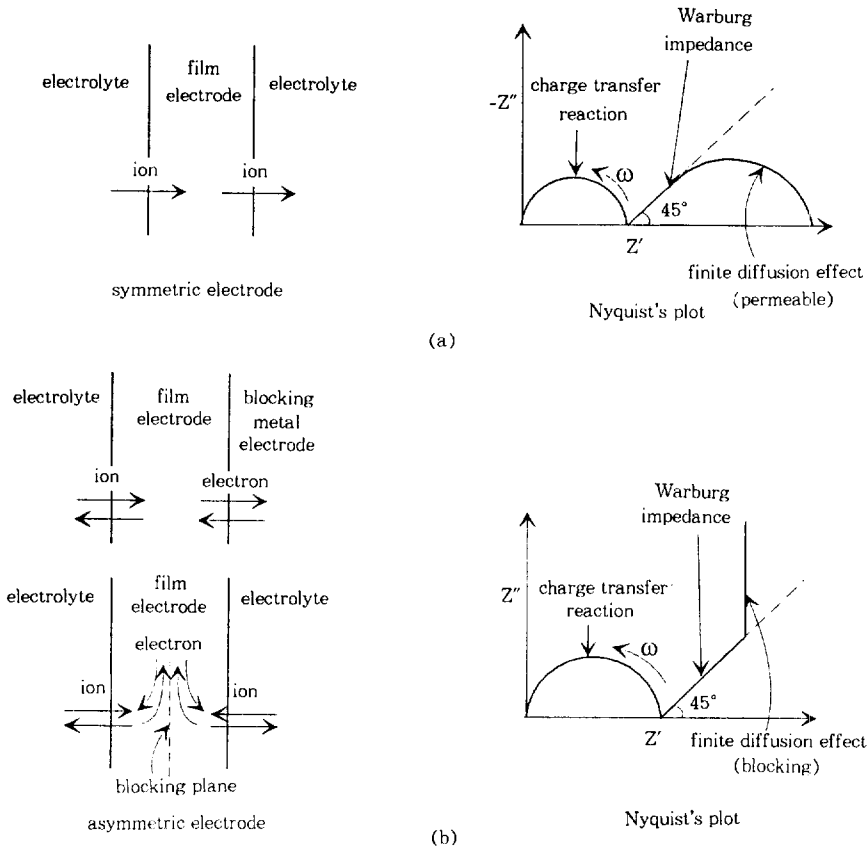


Fig. 12. Two kinds of half-cell configurations and resulting Nyquist's plots. (a) free standing membrane electrode(permeable boundary condition at the electrode/electrolyte interface)^{8,9,10}, representing the corrosion potential. (b) modified electrode(impermeable boundary condition at the blocking metal/electrode interface and at the blocking plane at the center of the electrode)^{8,11,12}, representing the equilibrium electrode potential.

통하여 다시 전해질로 빠져 나가는 경우(permeable boundary condition)를 나타내며, 이 조건에 해당되는 전극을 symmetric 전극(free standing membrane electrode)이라 부른다.^{8,9,10} 이온이 왼쪽 전극/ 전해질 계면, 전극, 오른쪽 전극/ 전해질 계면 등을 통하여 차례로 이동하여 전해질로 빠져 나감에 따라 그에 대응하는 Nyquist plot을 Fig. 12(a)의 오른쪽에 표시하였다.

높은 frequency 영역에서 Nyquist plot상에 한 개의 arc를 보이다가, frequency가 낮아짐에 따라 45°의 기울기를 갖는 Warburg impedance를

거쳐 결국 impedance plot의 기울기가 45° 이하로 낮아지면서 유한한 impedance 값으로 수렴하게 된다. Nyquist plot 상에서 높은 frequency 영역에서의 arc는 왼쪽 전극/전해질 계면에서의 charge transfer 반응에 의하여 전극내로 들어가는 ion의 계면반응에 대한 impedance를 나타낸다. 이 경우에는 양쪽 전극/전해질계면을 통한 ion의 유속이 일정하게 유지되는 상태가 되며, 이 유속의 값과 그에 대응되는 impedance 값에 따라 각각 양쪽 전극/전해질 계면에서의 포텐셜이 결정된다. 이것은 같은 크기의 anodic

전류와 cathodic 전류에 의해 부식 포텐셜이 결정되는 것과 유사하다. 그런데 부식 포텐셜에서 외부에서 전체적으로 측정되는 전류의 값은 0가 된다. Nyquist plot 상에서의 45° 기울기의 Warburg impedance (infinite diffusion)는 전극을 통한 ion의 이동에 대한 impedance를 의미한다. Frequency가 낮아짐에 따라 45° 이하의 기울기를 갖는 impedance 값으로 수렴하여 나타나는 것(finite length diffusion)은 오른쪽 전극/전해질 계면을 통하여 다시 전해질로 빠져나갈 때, 유한한 impedance 값을 가지기 때문이다.

Fig. 12(b)는 왼쪽 전극/전해질 계면을 통하여 Faradaic 반응에 의하여 전극내로 들어간 ion이 전극을 통하여 이동하다가, 오른쪽 blocking 금속/전극계면에서 차단(blocking), 축적(pile-up)되는 상황(impermeable boundary condition)을 나타내며, 여기에 해당되는 전극을 asymmetric 전극(modified electrode)이라고 한다.^{8,11,12} 또한 양쪽 전극/전해질 계면을 통하여 Faradaic 반응에 의하여 전극내로 들어가는 ion이 전극을 통하여 이동하다가, 전극 중앙면(blocking plane)에서 차단, 축적되는 상황도 똑같은 impermeable 경계 조건이 된다. Ion이 blocking 면(오른쪽 blocking 금속/전극 계면 또는 전극의 중앙면)을 뚫고 나가지 못하면(impermeable), 전극내에서의 ion의 농도가 포화상태에 도달하기 때문에 왼쪽 전극/전해질 계면(또는 양쪽 전극/전해질 계면)에서 ion의 산화환원 반응에 대하여 평형상태를 이룬다. 왼쪽 전극/전해질 계면(또는 양쪽 전극/전해질 계면)에서의 포텐셜이 결정되면, 그에 따라 전극내의 ion 농도 구배없이 일정한 농도를 유지하게 된다. 이 농도가 바로 계면의 포텐셜에 해당되는 평형농도가 된다. 이러한 상황은 전극/전해질계면에서의 평형 전극 포텐셜을 결정할 때의 조건과 동일하며, 전극 포텐셜은 전극내의 구배가 없는 평형 ion의 농도에 따라 변화하게 된다. Ion이 왼쪽 전극/전해질계면, 전극을 통하여 이

동하다가 오른쪽계면(또는 전극 중앙면)에서 차단 및 축적됨에 따라, 그에 대응하는 Nyquist plot을 Fig. 12(b)의 오른쪽에 표시하였다.

Nyquist plot을 살펴 보면, 높은 frequency영역에서 arc를 나타내다가, frequency가 낮아짐에 따라 45° 의 기울기의 Warburg impedance를 거쳐, 결국에 실수축(Z')에 수직인 ∞ 의 impedance로 나타나게 된다. Nyquist plot상에서의 높은 frequency arc는, 왼쪽 전극/전해질계면(또는 양쪽 전극/전해질 계면)에서의 charge transfer 반응을 통하여 전극내로 들어가는 ion의 계면 반응에 대한 impedance를 나타낸다. 45° 기울기의 Warburg impedance(infinite diffusion)는 전극을 통한 ion의 이동에 대한 impedance를 의미한다. 전극을 통하여 ion이 이동하다가, 결국 오른쪽 blocking 금속/전극 계면(또는 전극의 중앙면)에서 ion이 더 이상 이동하지 못하고 축적되는 현상은, Nyquist plot 상에서 impedance 실수축(Z')에 수직인 선(∞ 의 impedance)으로 나타나게 된다(finite length diffusion). Fig. 12(b)에서 ion이 blocking(impermeable)되는 것은, Fig. 12(a)에서 유한한 impedance 값을 가지고 ion이 전해질로 빠져나가는(permeable)경우와 대조가 된다.

7. 맺는말 및 제안

부식(혼합) 포텐셜이란 정상상태의 혼합전극/전해질 사이의 포텐셜차이를 의미한다. 이에 대하여 평형전극 포텐셜이란 평형상태에서의 전극/전해질 사이의 포텐셜 차이, 즉 靜電的 포텐셜이 아니고, 전극내의 하전입자(electron 및 ion)의 energy level을 뜻하며, 부식(혼합) 포텐셜과 구별된다. 본 원고에서는 순수화학 평형과 전기화학 평형을 각각 전기적 제한 조건(electrical constraint)의 유무에 따라 구별함으로써 부식(혼합) 포텐셜과 평형 전극 포텐셜의 개념을 구분하였다.

전극/전해질 계면에서의 부식 포텐셜과 전극 포텐셜의 개념의 차이는 전극을 통한 ion의 이동을 연구하는데 사용되는 두 종류의 전극 즉 symmetric 전극^{8,9,10}과 asymmetric 전극^{8,11,12}의 차이와 각각 똑같이 취급할 수 있다. 부식 포텐셜과 평형 포텐셜의 개념은 부식 뿐만 아니라, 계면 전기화학 반응의 연구에서 기본적으로 이해해야 할 과제이므로, 이에 대한 정확한 이해는 매우 중요하다고 생각된다.

尾 註

*1. 포텐셜 $\varphi[V]$ 는 단위 \oplus 전하를 기준으로 생각한 것이며, 이에 대하여 에너지 준위 $\epsilon = -e\varphi$ [eV/electron]는 단위 \ominus 전하를 기준으로 생각한다. φ 는 일반적으로 전류 밀도 i 의 함수로 표시되고, φ 와 i 는 서로 conjugate 양의 관계를 갖는다. φ 는 농도(activity)를 의미하고 i 는 유속(flux)을 뜻한다. E. Lange(1933)^{2,3}는 Onsager 계수 $L_{ij}=0$ (electron과 ion사이의 coupling factor=0)가 되는 조건하에서

$$\begin{aligned}\eta_e(\alpha) &= \mu_e(\alpha) - e\varphi_a \text{ [eV/electron]} \\ &= \mu_e(\alpha) - F\varphi_a \text{ [J/mol electron]}\end{aligned}$$

로 정의하였다.

참 고 문 헌

1. 변수일, 한국 부식학회 학술 발표회 특별 강연(1994. 5. 2 1. 한국해양대학교); 한국 부식학회지, 24(3), 223(1995).
2. E. Lange, Handbuch d. Exp. Physik 12(2), 265 (1933).
3. H. Strehlow, Z. Elektrochem., 56, 119 (1952).
4. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", A. Plenum/Rosetta edition, Vol.2, p.1126, 1977.
5. D. R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", McGraw-Hill/2nd edition, p.529, 1981.
6. K. Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge Univ. Press, p.163, 1971.
7. H. Kaesche, "Metallic Corrosion", NACE, p 55, 1985.
8. R. P. Buck, J. Electroanal. Chem., 210, 1 (1986).
9. C. Lim and S.-I. Pyun, Electrochim. Acta, 38(18), 2645 (1993).
10. C. Lim and S.-I. Pyun, Electrochim. Acta, 39(3), 363 (1994).
11. J.-S. Bae and S.-I. Pyun, J. Alloy and Comps., 217, 52 (1995).
12. T.-H. Yang and S.-I. Pyun, press in Electrochim. Acta (1995).