

금속 소재의 환경노출거동: 4주차
Degradation Behavior of Metals and Alloys
after Exposure to Elements: 4th Lecture

날짜: 2020년 9월 25일

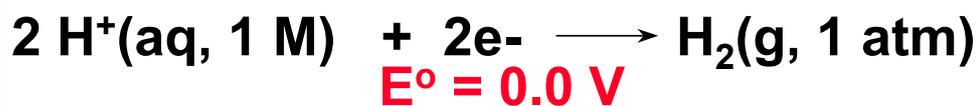
■ 강의 내용

1. 전극 열역학: 표준 전극 전위 (반쪽 전지 전위)와 전지의 기전력 (Standard Electrode Potentials and Electromotive Force)

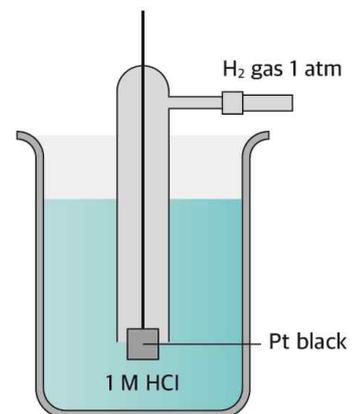
STANDARD CELL POTENTIALS, E°

- Can't measure half- reaction E° directly. Therefore, measure it relative to a standard HALF CELL:

the **Standard Hydrogen Electrode (SHE)**.

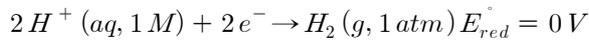
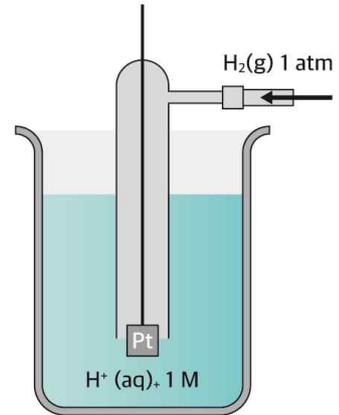


① 반쪽 전극 전위와 표준 수소 전극 (Half Cell Potentials and Standard Hydrogen Electrode): Standard Hydrogen Electrode and Standard Reduction Potentials



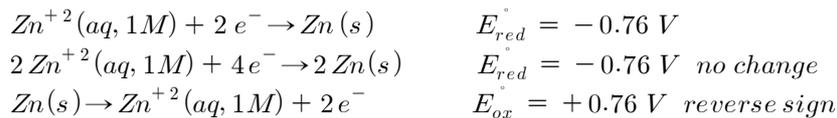
○ 표준 수소 전극의 구조 이해

An arbitrary zero standard reduction cell potential has been chosen by scientists to be the SHE, Standard Hydrogen Electrode. In which the half-cell has 1M H^+ , 1 atm $H_2(g)$ and an inert Pt electrode.



Cell potentials:

- A) Dependent on concentrations and based on SHE arbitrary voltage assignment
- B) Never change when a reaction is doubled, tripled, or halved because they are intensive properties
- C) Sign will reverse when the reaction is reversed



○ 평형 상태에 있는 반쪽 전지 (half cell)의 개념과 표준 수소 전극

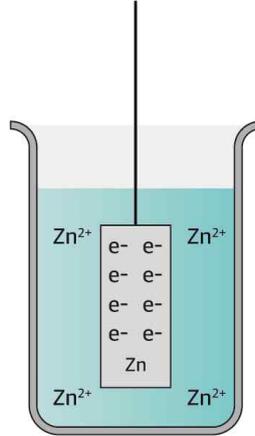
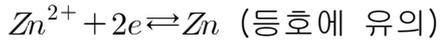
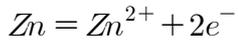
- 금속과 용액 사이의 전기적 위치에너지 차이
- (금속) 전극의 용액에 대한 전위차를 전극전위 (electrode potential) or 단극 전위 (single electrode potential) or 반쪽 전위 (half-cell potential)라고 한다.

① Zn

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 로 용해되었다가 Zn내에 축적된 e^- (전자)와의 인력으로 일정 농도 이상이 되면 용해의 역반응인 전착 (deposition) 반응이 일어난다.



그러다 마침내 용해와 전착 속도가 같아지는 상태 즉 평형 상태로 된다.

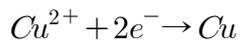


Zn 금속 ($a_{Zn} = 1$)을 $ZnSO_4$ 1M 수용액에 담금

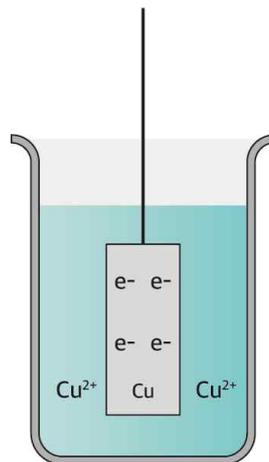
이제 앞서 예로 들었던 Daniell 전지의 설명을 반쪽 전위의 개념을 이용하여 설명하고자 한다.

㉞ Cu

이 때도 Zn 의 경우처럼 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ 로 용해되었다가 Cu 내에 축적된 e^{-} (전자)와의 인력으로 일정 농도 이상이 되면 전착 (deposition) 반응이 일어난다.



그러다 마침내 용해와 전착 속도가 같아지는 상태 즉 평형 상태가 된다.



Cu 금속 ($a_{Cu} = 1$)을 $CuSO_4$ 1M 수용액에 담금

이 때도 Zn의 경우처럼 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ 로 용해되었다가 Cu 내에 축적된 e^- (전자)와의 인력으로 일정 농도 이상이 되면 ①과 ②에서 각각의 전극이 평형 상태에서 나타내는 평형 전위값은 틀리나 Zn 전극이 Cu보다 더 용해되는 정도가 크므로 전위가 더 낮을 것으로 예상된다.

(\because Zn내의 전자가 Cu의 전자보다 더 많음)

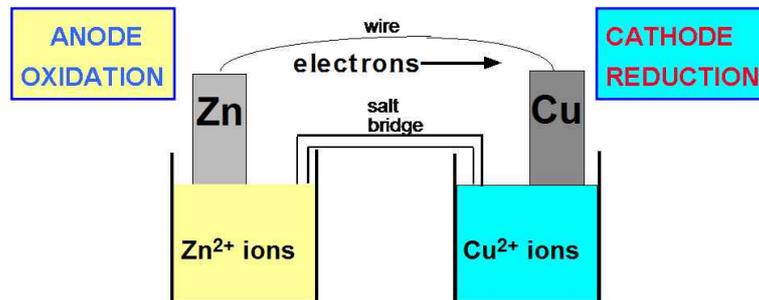
→ 두 전극을 접속시키면 어떻게 되는가?

+ 전하는 전위가 높은 곳에서 낮은 곳으로

- 전하는 그 반대로 이동

+ 전하가 모여있으면 전위가 높아져서 불안정해지고

- 전하가 모여있어도 전위가 낮아서 불안정해진다.



- Electrons travel thru external wire.
- Salt bridge allows anions and cations to move between electrode compartments.
- This maintains electrical neutrality.

Definitions in Electrochemistry

Electrolyte: solution capable of conducting electric current via the movement of positive or negative ions

Anion: negative ion

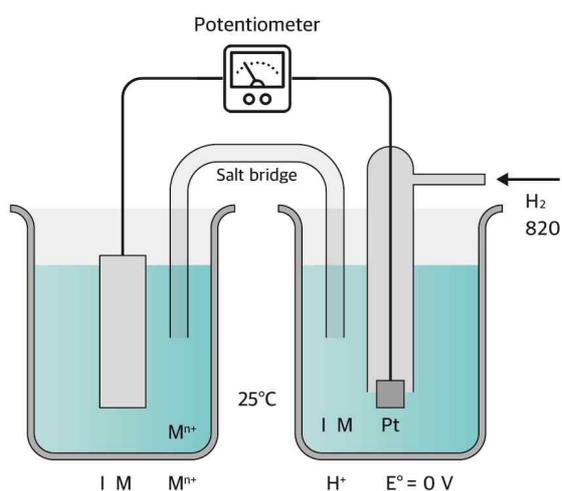
Cation: positive ion

Anode: electrode whose atoms lose electrons to the external circuit, becoming + ions; where oxidation takes place.

Cathode: electrode where ions gain electrons from the external circuit; where reduction takes place

cf. Walther Nernst의 정의에 의하면 Zn는 “높은 용해 압력을 갖는 금속”이고 Cu는 “높은 삼투 압력을 갖는 금속”이다 ⇒ 참고로 Na⁺ 이온도 삼투압이 높은 이온이다. 음식에 포함되어있는 Na⁺ 함량을 이해하고 금속 전극의 평형 전위를 이해하면 편리하다. 여기서 제기되는 문제는 평형에 도달한 Zn와 Cu의 전위를 정량적으로 측정하여 표로 만들어 두면 아주 편리함.

다음 그림과 같은 표준 수소 전극을 만들어서 이의 전위를 (실제로 0이 아니더라도) 편의상 0으로 놓고 배터리의 전극 재료로 사용 가능한 (금속) 원소 M (약 99종)의 전위를 다음과 같이 측정할 수 있다.



이렇게 하면 2종 (금속) 원소끼리 짝을 지어 전위차를 측정하는데 필요한 경우의 수

$$\frac{100 \times 99}{2} = 4950 \text{ 회}$$

를 99회로 줄일 수 있다.

STANDARD REDUCTION POTENTIALS

Oxidizing ability of ion



Half-Reaction	E° (Volts)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.34
$2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0.76

BEST Oxidizing agent Cu²⁺
 BEST Reducing agent Zn

Using Standard Potentials, E°

- See Table 21.1, App. J for E° (red.)
 - Which is the best oxidizing agent:
 O_2 , H_2O_2 , or Cl_2 ?
 - Which is the best reducing agent:
 Sn, Hg, or Al ?
 - In which direction does the following reaction go?
 $Cu(s) + 2 Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2 Ag(s)$
- As written: $E^\circ = (-0.34) + 0.80 = +0.43 V$ $Ag^+ / Ag \uparrow +0.80$
 reverse rxn: $E^\circ = +0.34 + (-0.80) = -0.43 V$ $Cu^{2+} / Cu \uparrow +0.34$

H_2O_2 / H_2O	+1.77
Cl_2 / Cl^-	+1.36
O_2 / H_2O	+1.23

Hg^{2+} / Hg	+0.86
Sn^{2+} / Sn	-0.14
Al^{3+} / Al	-1.66

② Nernst 방정식의 유도와 의미

○ 전해질 용액이 표준상태에 있지 않은 경우: Nernst 방정식을 이용하여 전극전위를 구함.

Cells at Non-standard Conditions

For ANY REDOX reaction,

- Standard Reduction Potentials allow prediction of direction of spontaneous reaction
 - If $E^\circ > 0$ reaction proceeds to **RIGHT** (products)
 - If $E^\circ < 0$ reaction proceeds to **LEFT** (reactants)
- E° only applies to $[] = 1 M$ for all aqueous species
- at other concentrations, the cell potential differs
- E_{cell} can be predicted by Nernst equation

○ 금속 이온의 농도가 1 M/liter라는 표준상태는 아주 부식성이 강한 분위기에 의해서만 만족될 것 이므로 표준상태에서 벗어나는 경우, 즉 1M/liter보다 묽은 농도의 전해질에 담긴 반쪽 전지 전위를 계산할 수 있어야 한다. \Rightarrow Nernst 방정식이 어떻게 이용되는지 예를 들어 설명함. 이제 ϵ_{cell}° 이 정의되었으니 깁스 자유에너지와 전기적 일 사이의 관계식을 찾아보자.

$$dG = dH - Tds - sdT$$

$$= \delta q - \delta w + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

일정한 온도와 압력 하에서 일어나고 있는 가역 반응에만 우리의 주의를 기울이면 $\delta q = TdS$ 가 되어

$$dG = -\delta w + pdV \text{ 후자는 부피의 변화에 기인한 일에 해당된다.}$$

전기화학전지의 경우 δw 는 압력과 부피의 변화로 생긴 일과 전기적 일을 모두 다 포함하고 있으므로

$$w = w_{PV} + w_{elec} \text{ 이 되어}$$

$$dG = -\delta w + pdV = -\delta w_{PV} - \delta w_{elec} + pdV$$

$$= -pdV - \delta w_{elec} + pdV = -\delta w_{elec}$$

여기서 dG는 외부에 대하여 계가 행해 준 전기적 일을 의미함에 유의하여야 함

$$\therefore \Delta G = -w_{elec} \text{ (단, } P, T \text{ 는 일정) - ㉠}$$

자발적 전지 반응이 진행될 때 전기적 일은 (전하량)X(전하가 이동되는 전위차)로 주어진다.

$$w_{elec} = nF \times \Delta \varepsilon$$

$$\Delta G = -nF\Delta \varepsilon \text{ or } \Delta G^\circ = -nF\Delta \varepsilon^\circ - ㉡$$

여기서 첨자 “ \circ ” 는 표준 상태를 의미한다.

그러므로 반응이 일정한 온도와 압력하에서 가역적으로 진행 시 전기적 일은 반응 깃스에너지와 같으며 위의 식 ㉠과 ㉡가 성립함을 보였다.

$$\Delta G = -nF\varepsilon \text{ 를 유도 } \Rightarrow$$

- 기전력과 자유에너지 설명
- 전지의 자발성을 결정하는 방법
- Nernst equation \Rightarrow Nernst equation의 유도과정을 알아본다.

◦ **Nernst equation:** 전자가 이동하는 두 전극 사이의 자발적 전기화학 반응의 방향을 예측한다. 이를 유도하면서 Helmholtz 접근 방식에 의한 전기화학 반응의 방향성 예측이 가능해진다.

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ 이는 일반적인 화학 반응인

$aA + bB = cC + dD$ 의 경우에 대해서 기술된다.

그런데 두 전극 사이의 전자 이동이 관련된 경우 $\Delta G = -zFE$ 를 이용하였 으며,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} = -zFE$$

$$= -zFE^\circ$$

$E = E^\circ$ 가 되는 조건은?

$$a_A = a_B = a_C = a_D = 1 \quad (\text{즉, 표준상태})$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b} \quad \text{표준상태에 대해서 } \Delta G = \Delta G^\circ$$

이와같이 Nernst Equation은 전지의 기전력이 반응물과 생성물의 농도의 변 화에 따라 어떻게 변화하는지 알려주는 아주 중요한 식이다.

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ 이므로 $E^\circ > 0$ 되는 식의 전극 반응이 anode와 cathode에서 일어난다.

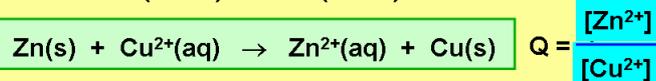
Example of Nernst Equation

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Q. Determine the potential of a Daniels cell with

$[Zn^{2+}] = 0.5 \text{ M}$ and $[Cu^{2+}] = 2.0 \text{ M}$; $E^\circ = 1.10 \text{ V}$

A. $Zn / Zn^{2+} (0.5 \text{ M}) // Cu^{2+} (2.0 \text{ M}) / Cu$



$$E = 1.10 - \frac{(0.0257)}{2} \ln ([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$$

$$E = 1.10 - (-0.018) = 1.118 \text{ V}$$

Daniell 전지의 경우 Zn 가 anode Cu 가 cathode 로 되어 $E^\circ = 1.1 \text{ V}$ 가 되는 식으로 전기화학 반응이 자발적으로 진행된다.

cf. 이러한 Nernst 방정식은 총괄 전지 반응뿐만 아니라 반쪽 전지 반응에도 적용이 가능하다.

$[Fe^{++}] = 1 \text{ mol/L}$ 에서 10^{-3} mol/L 로 되면?

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log[Fe^{2+}] = -0.529 \text{ V}$$

$$E^\circ = -0.44 \quad [Fe^{2+}] = 10^{-3}$$

묽은 수용액에 담긴 철이 더 잘 용해된다.

- 열역학에 의해서 반응의 방향과 자발성은 알 수 있지만 자발적 반응이라고 해서 반응이 현저하게 빠른 속도로 일어나는 것은 아니다.

- 두 개의 반쪽 전지 반응을 더해서 총괄 반응을 기술하는 경우 cell e.m.f.의 부호가 +가 되어야 자발적인 반응이 일어난다. \Rightarrow 표준상태의 potential을 더하므로 실제의 용액의 농도가 아님.

E° and ΔG° (2)

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

• For a **product-favored** reaction

- battery or voltaic cell: Chemistry \rightarrow electric current

Reactants \rightarrow Products

$\Delta G^\circ < 0$ and so $E^\circ > 0$ (E° is positive)

• For a **reactant-favored** reaction

- electrolysis cell: Electric current \rightarrow chemistry

Reactants \leftarrow Products

$\Delta G^\circ > 0$ and so $E^\circ < 0$ (E° is negative)

- 두 전극이 조합된 cell에서 active potential을 가진 전극이 산화 (부식) 되고 noble potential을 가진 전극이 환원된다.

2. 전자 부품과 화공 플랜트에서의 부식 문제: 현상 위주 소개

① 전자 부품의 부식: 주된 원인은 ㉠ 저 전류가 흐르는 접점에서 저항이 증가하지 않아야 함 (Fig. 1) ㉡ PCBA 소재가 습기 및 황화물 함유기체 분위기에 노출 시 발생 (Fig. 2)



Fig. 1

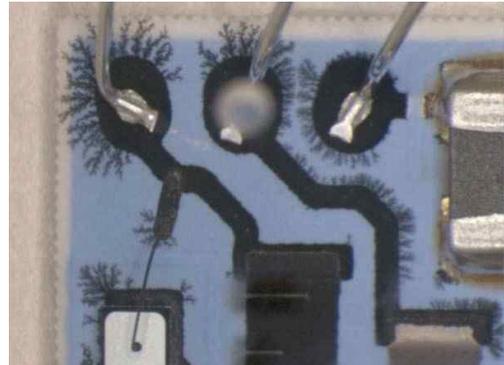


Fig. 2

② 화학 플랜트의 부식: 주된 원인은 배관의 부식에 의한 액체의 유출 (Fig. 3)

Chevron 2001

The leak caused by corrosion at this elbow started the fire that destroyed this refinery

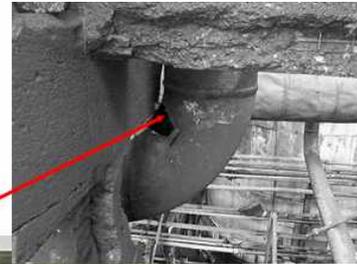


Fig. 3