

금속 소재의 환경노출거동: 5주차
Degradation Behavior of Metals and Alloys
after Exposure to Elements: 5th Lecture

날짜: 2020년 10월 2일

■ 강의 내용

1. 전기 화학 시스템: Faraday의 법칙 (Electrochemical systems:
Faraday's Law)

① 패러데이 법칙을 배터리 연구자의 관점에서 재조명

배터리를 오래 쓰려면 전극 재료의 양을 많게 하면 된다. 패러데이의 법칙에 따라 전기화학 당량 (electrochemical equivalent)과 비 용량(specific capacity)의 계산이 가능하다. 이를 이용해서 아래의 이론 용량과 이론 에너지 밀도 계산이 가능하다.



Zn 원자 1mole이 용해시 전자 2mole이 생성

전자 1mole의 전기량은 다음과 같이 1Faraday 로 주어짐

$$1.6021 \times 10^{-19} \left(\frac{\text{coulomb}}{\text{electron}} \right) \times 6.023 \times 10^{23} \left(\frac{\text{electrons}}{\text{eq}} \right) = 96500 \left(\frac{\text{coulomb}}{\text{eq}} \right) =$$

1Faraday

이로부터 Zn 원자 1mole이 발생하는 전기량은 2Faraday임을 알 수 있다.
이를 구하기 위한 공식은

$$\frac{2(\text{eq/mole}) \times 96500 \left(\frac{\text{coul}}{\text{eq}} \right)}{65.37(\text{g/mole})} = \frac{2 \times 96500}{65.37} \left(\frac{\text{coul}}{\text{g}} \right)$$

그러나 배터리 공학자의 관점은 전자회로에 흐르는 전류의 세기가 얼마인데

얼마만큼 방전시킬 수 있는가 하는 유효수명에 관심이 있으므로 전기량의 단위를 coulomb 대신 $A \cdot h = \frac{\text{coulomb}}{\text{sec}} \times 3600(\text{sec})$ 로 바꾸어준다.

$$= 3600 \frac{\text{coulomb}}{Ah}$$

$$1 \text{ Faraday} = \frac{96500 \frac{\text{coulomb}}{eq}}{3600 \frac{\text{coulomb}}{Ah}} = 26.8(Ah/eq)$$

이렇게 환산된 $1F = 26.8(Ah/eq)$ 단위를 전극 재료의 이론 용량 계산에 적용하면 Zn에 대해서

$$\frac{2(eq/mole) \times 26.8(Ah/eq)}{65.37(g/mole)} = 819 Ah/kg = 0.819 mAh/g$$

- ⇒ 단위 질량 당 발생시키는 최대 전기량을 계산 가능
- 이러한 계산을 Al, Li에 대해서 적용
- ⇒ 단위질량이 용해 시 전자를 많이 발생 시킬 수 있으려면 원자량이 작고 원자가 $Z(eq/mole)$ 값이 커야 함
- ⇒ Al이 Z의 관점에서는 유리하지만 Li의 경우 원자량의 관점에서 유리하다.

단 Li의 경우 환원성이 아주 강하므로 공기 중의 $H_2O(g)$ 를 $H_2(g)$ 로 환원시킨다. 이 경우 폭발의 위험이 있어서 Li-ion 전지 (휴대전화 배터리)의 밀봉에 유의해야 하고 제조기법상 Li anode를 원자단위로 나누어서 흑연(graphite)의 층상 결정구조에 집어넣는다. 이러한 과정을 인터칼레이션 (삽입, intercalation), 반대로 리튬 원자들이 흑연의 층상구조에서 빠져 나가는 과정을 탈리 (de-intercalation)과정 이라고 한다.

② 계산 결과를 참조하여 1 패러데이의 전기량을 Ah로 변환

- ⇒ 1가 금속 1 mole 용해 시 몇 mole의 전자가 발생하는가?
- ⇒ n가 금속 1 mole 용해 시 몇 mole의 전자가 발생하는가?
- ⇒ 역으로 전자 1 mole을 발생시키려면 1가 금속은 몇 mole이 필요한가?
- ⇒ n가 금속은 몇 mole이 용해되는가?

⇒ 이를 전기화학당량이라 한다.

⇒ 전자 1 mole (= Avogadro number N_0)을 생성하는데 필요한 금속의 양

$$1 \text{ Ah} = 1 \text{ (coulomb/sec)} \times 3600 \text{ (sec)} = 3600 \text{ coulomb}$$

비례식을 풀면 1 Faraday (= 96500 coulomb/equivalent)를 Ah로 전환이 가능하다.

$$1 \text{ Ah: } 3600 \text{ coulomb} = x \text{ Ah: } 96500 \text{ (coulomb)}$$

$$\Rightarrow x = 96500/3600 = 26.8 \text{ Ah}$$

⇒ 여기서 26.8을 변환 인자 (conversion factor)이라 한다.

③ Faraday의 전기화학당량 법칙에 의거 전극 반응에 의해 변화(용해 OR 석출)되는 금속의 질량은 흘러간 전기량에 비례한다.

$$\text{질량 } (\equiv w \text{ (g)}) = m \text{ (# of moles)} \times M \text{ (g/mole)}$$

여기서 m은 전기 화학 반응에서 석출되거나 용해된 금속의 mole 수이다.

비례식을 세워보면

$$1 \text{ (eq/mole): } F \text{ (=96500 coulomb)} = n \text{ (eq/mole)} : x \text{ (coulomb)}$$

$$\Rightarrow x = nF \text{ (coulomb/mole of metal)}$$

그러면 이 때 흘러가는 전기량은 몇 coulomb인가?

$$Q \text{ (coulomb)} : w \text{ (g)} = F \text{ (= 96500 coulomb/equivalent)} : M/n \text{ (g/equivalent)}$$

$$\Rightarrow w \text{ (g)} = QM/nF \text{ (g)}$$

$$\Rightarrow \text{전기량 } Q \text{ (coulomb)} = \text{전류 } I \text{ (Ampere } (\equiv \text{ coulomb/sec)}) \times \text{시간 } t \text{ (sec)}$$

$$\Rightarrow w \text{ (g)} = ItM/nF$$

⇒ mole 수로 바꾸려면 원자량 M (g/mole)으로 나눈다.

⇒ ∴ I/nF 의 단위는 무엇?

⇒ 전기 화학 공학에서 아주 중요한 결과이다.

cf. 아연 65. 37g 용해 (dissolution) 시 전자 2 mole 발생. 전자 1 mole을 발생시키는데 필요한 아연의 질량은 얼마인가?

⇒ 해답은 직관적으로 $65.37(g)/2 = 32.69g$ 이다.

⇒ 문제는 비례식을 어떻게 세울 것인가?

⇒ 2 mole of electrons (eq.): 65.37(g) = 1 mole of electrons (eq): x (g)

⇒ $x = 65.37/2 = 32.69g$ 이다. 그런데 문제는 65.37의 단위가 g/mole, 2의 단위가 eq/mole이므로 32.69의 단위가 (g/eq)가 된다는 것이다.

⇒ 그러니 여기서 하나의 약속은 비례식을 통해서 우리가 얻고자 하는 최종 결과 (여기서는 x(g))의 단위를 식에 넣고 풀어서 답을 얻으면 된다.

2. 전기 화학 시스템: 전지의 이론 용량 (Electrochemical Systems: Theoretical Capacity)

① Daniell Battery의 총괄 전지 반응을 중성 화학종으로 기술한 내용에 준하여 다니엘 전지의 이론용량 (specific capacity) 과 이론 에너지 밀도를 계산하는 방법을 심동 지원증 환자의 Cardiac pacemaker용 LiI 배터리의 예를 들어 설명한다.

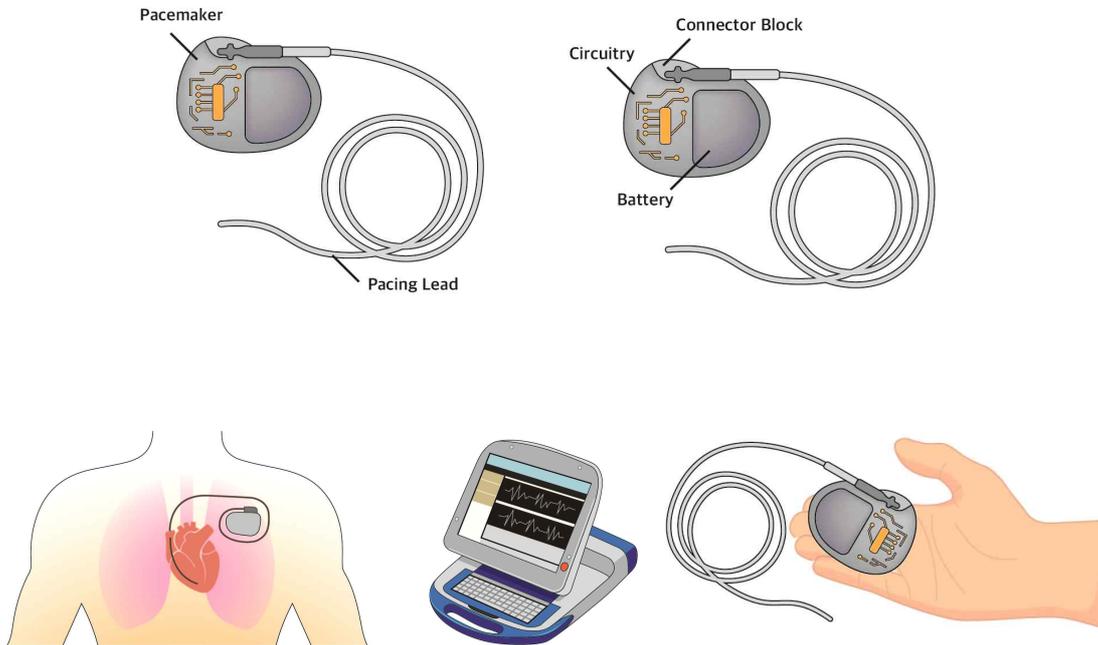
⇒ 총괄 전지 반응의 이론용량을 계산하는 방법을 공부한다.

② Cardiac pacemaker용 LiI배터리는 bradycardia (심동 지원증: 맥박이 선천적으로 늦어서 인체에 필요한 산소를 공급받지 못하는 병) 환자의 신체 내부에 이식 (임플란트) 되어서 맥박을 내부 회로에 전산 입력된 수치만큼 빠르게 해서 체내의 산소 공급량을 적절히 증가시켜 주는 장치

⇒ 1958년에 처음 등장했고 1975년에 LiI battery를 사용한 이래 수명이 약 10년으로 연장 되었다. 여기에는 Medtronic사의 Enertec Alpha 33 Lithium-iodine solid state battery가 사용되고 있고 수명은 10년에 이른다. 중요한 점은 배터리의 수명이 다하면 pacemaker 전체를 교체 해 주어야 한다는 것이다. 즉 power source device의 수명이 end item의 수명과 같은 경우이다.

⇒ end item이 implant 되는 경우 이므로 배터리의 설계, 개발에 있어서 전

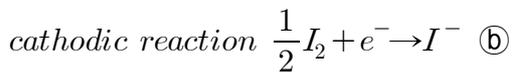
해질이나 기체가 새지 않아야 하는 점이 최우선이다.



그러나 전지를 구성하려면 anode 재료만 가지고는 안되고 전해질과 음극 소재도 고려하여야 한다.

⇒ 전해질은 뒤에 나오는 납축전지와 건전지를 배울 때 다루기로 하고 일단 Li 고체 전해질 전지의 이론용량을 anode 반응과 cathode 반응을 모두 고려하여 battery system에 대해서 계산해보자.

미국 Medtronic 社の cardiac pacemaker용 Lithium-iodine solid state battery의 총괄반응은 다음과 같다. $Li + \frac{1}{2}I_2 = LiI$



anode 활물질: Li

전자 $1Ah$ 를 발생시키는데 필요한 anode 활물질 소모량

$$\frac{6.94(g/mole)}{26.8(Ah/g) \times 1(g/mole)} = \frac{6.94}{26.8 \times 1}(g/Ah)$$

Cathode 활물질: $I_2 \rightarrow \frac{1}{2} I_2$

anode에서 1Ah의 전기량(전자) 발생 시 이는 cathode 활물질을 환원 시키는데 소모된다.

$$\frac{127(g/mole)}{26.8 \times 1}$$

그러면 총괄 전지 반응식에 대한 전지의 이론용량은 어떻게 구하는가?

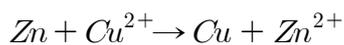
$$\frac{1}{\frac{6.94}{26.8 \times 1} + \frac{127}{26.8 \times 1}} = \frac{26.8 \times 1}{6.94 + 127} \quad \text{--- ㉔}$$

㉔를 다시 기술하면,

$$Q\left(\frac{Ah}{g}\right) = \frac{1(g/mole) \times 26.8(Ah/g)}{(6.94 + 127)(g/mole)} = 0.20 \frac{Ah}{g}$$

위 식의 분모는 $\sum M_{\text{reactants}}$

⇒ 위 식의 분모는 총괄 전지 반응식의 반응물 분자량 모두를 합친 것으로 보인된다. Daniell 전지의 경우 총괄 전지 반응이 다음과 같이 주어질 때 이를 어떻게 적용하는가?



염다리를 통과하는 이온의 흐름을 잘 이해할 필요가 있다.

③ 전지의 기전력 계산법 : 중성 화학종으로 반응물과 생성물이 기술된 총괄 전지 반응에 대한 ΔG° 가 주어진 경우 총괄 전지 반응에 대한 Ni 전지의 경우와 Daniell 전지의 경우에 대한 기전력 계산법을 학습한다.

- 전지의 기전력 계산 과정을 보다 편리하고 간단하게 할 목적으로 중성 화학종으로 반응물과 생성물이 기술된 전지 반응에 대한 ΔG° 가 kcal/Volt·eq로 주어진 경우 Faraday 상수의 단위를 kcal/Volt·eq로 다음처럼 변환 해 주면 전지의 기전력 ε° 를 계산하는데 있어 편리하다.

- 중성 화학종으로 반응물과 생성물이 기술된 전지 반응에 대한 ΔG° 가 주어진 경우 Faraday 상수의 단위를 $kcal/Volt \cdot eq$ 로 변환

$$\begin{aligned}
 F &= 96500 \left(\frac{coulomb}{g} \right) = 26.8 (Ah/g) \\
 &= 96500 (J/V \cdot eq) = 23064 (cal/volt \cdot eq) \\
 &\quad \times \frac{1}{4.184} (cal/J)
 \end{aligned}$$

이제 이 결과를 LiI battery의 경우에 적용해보자.

$$\begin{aligned}
 Li + \frac{1}{2} I_2 \rightarrow LiI \quad \Delta G^\circ &= -268 \frac{kJ}{mole} \\
 &= -nF\varepsilon^\circ \\
 n = 1 \quad F = 96,500 \\
 \varepsilon^\circ &= 2.77 V
 \end{aligned}$$

3. 부식의 전기화학이론: Fundamentals of Electrochemical Theory of Wet Corrosion

먼저 부식 전류의 측정을 공부한다.

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{Ita}{nF} \quad (g, \text{부식된 전극의 질량}) \rightarrow \text{질량을 몰수로 변환} \rightarrow \frac{m}{a \text{ (g/mole, 원자량)}} \\
 &\rightarrow \text{mole을 전기량으로 변환} \rightarrow \frac{Fn}{a} \rightarrow \text{전기량을 전류 } I \text{로 변환} \rightarrow \frac{Fmn}{at} \\
 &\rightarrow \text{전류 } I \text{를 전류 밀도 } i \text{로 변환} \rightarrow i = \frac{Fmn}{aAt} \quad r = \frac{ia}{nF} = \frac{m}{At} \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{sec)}
 \end{aligned}$$

\therefore 부식 속도는 전류밀도에 비례

부식 반응에서는 손실된 질량 대신 mole 수로 나타내는 것이 편리하다.

$$\frac{i}{nF} \left(\frac{mole}{cm^2 \cdot sec} \right) = \frac{m}{aAt}$$

\Rightarrow 전류밀도는 단위시간 단위 면적당 반응한 물질의 양에 비례하다.

부식 속도의 전기 화학적 측면과 부식 속도의 단위가 서로 연계되어 있다.

⇒ 전류밀도로 주어지는 아연의 부식 속도가 단위시간, 단위 면적당 질량 손실임을 보인다.

Zn가 $10A/m^2$ 의 부식 속도로 손실될 때 이 부식 속도를 $g/m^2 \cdot sec$ 와 $g/m^2 \cdot hr$ 그리고 m/hr 의 부식 속도로 변환해 본다.

$$10 \frac{coulomb}{m^2 \cdot sec} = \frac{10 coulomb \times 65.4(g/mole)}{96500(coulomb/eq) \times 2(eq/mole)(m^2 \cdot sec)}$$

전기량을 질량으로 변환 → 갈바닉전지와는 반대 (갈바닉 전지에서는 질량을 전기량으로 변환)

$$= 3.38 \times 10^{-3} (g/m^2 \cdot sec)$$

$$3.38 \times 10^{-3} \times 3600(sec/hr) = 12.19 (g/m^2 \cdot hr)$$

$$(g/m^2 \cdot sec)$$

Zn의 밀도는 $7.13g/cm^3$

$$\frac{12.19(g/m^2 \cdot hr)}{7.13 \times 10^6(g/m^3)} = 1.71 \times 10^{-6} (m/hr)$$

이를 조금 더 직관적으로 풀어보면 밀의 그림과 같다.

