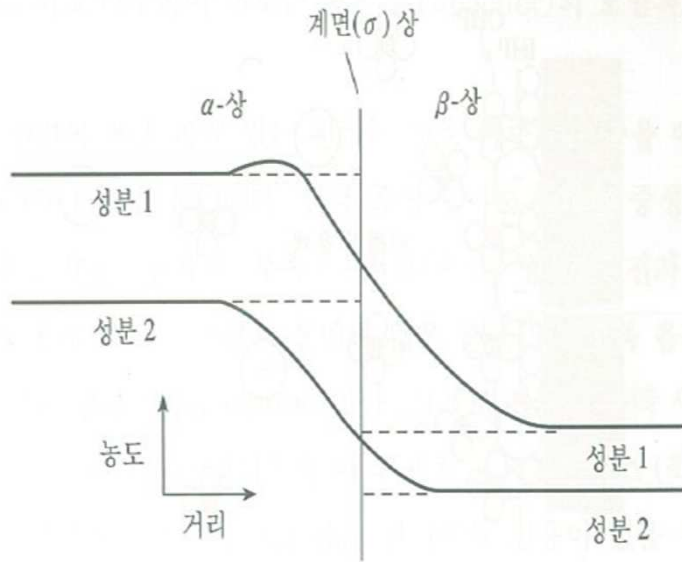


# 3.2 전극/전해질 용액간의 계면에 대한 열역학



- 금속과 전해질 사이에는 계면이 발생함.
  - 이에 따라 거리에 따른 농도의 구배가 생김
    - 계면은 두께가 없으므로 2차원 → 계면상
    - $n_{i,total} = n_i^{(\alpha)} + n_i^{(\beta)} + n_i^{(\sigma)}$
    - $G_{total} = G^{(\alpha)} + G^{(\beta)} + G^{(\sigma)}$
  - 위첨자  $^{(\sigma)}$  는 표면과잉 (surface excess)
    - $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$
    - 계면에서는 부피변화가 없으므로  $Vdp = 0$  대신 표면장력  $\gamma$  를 고려
    - $dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT + \gamma dA + \phi dQ + \sum \mu_i dn^{(\sigma)}$
    - 일정한 온도에서는
    - $dG^{(\sigma)} = \gamma dA + \phi dQ + \sum \mu_i dn^{(\sigma)}$
- 적분 후 다시 미분하면
- $G^{(\delta)} = \gamma A + \phi Q + \sum \mu_i n^{(\delta)}$
  - $dG^{(\delta)} = \gamma dA + \phi dQ + \sum \mu_i dn^{(\delta)} + A d\gamma + Q d\phi + \sum n^{(\delta)} d\mu_i$

## 3.2 전극/전해질 용액간의 계면에 대한 열역학

- $Ad\gamma + Qd\phi + \sum n^{(\delta)}d\mu_i = 0 \rightarrow$  Gibbs-Duhem equation
  - $\frac{Q}{A} = q, n_i^{(\delta)} = \Gamma_i^*$  (면적당 표면과잉)
- $-d\gamma = qd\phi + \sum \Gamma_i^* d\mu_i$
- 양이온과 음이온을 포함하는 2성분 염의 용액을 고려하면
  - $-d\gamma = qd\phi + \Gamma_+^*d\mu_+ + \Gamma_-^*d\mu_- + \Gamma_o^*d\mu_o$
- 면적당 표면장력  $\Gamma_o^* = 0$ 인 지점의 계면을 잡는다면
  - $-d\gamma = qd\phi + \Gamma_+d\mu_+ + \Gamma_-d\mu_-$
  - $\Gamma_+, \Gamma_-$  양이온과 음이온의 용매에 대한 상대적 표면과잉

## 3.2 전극/전해질 용액간의 계면에 대한 열역학

- $\phi_{ref} = Constant + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_-}$

음이온에 대하여 가역적인 기준전극에 대한 전극의 퍼텐셜  $E_- = \phi - \phi_{ref}$

- $E_- = \phi - \left( Constant - \frac{RT}{F} \ln a_- \right)$

- $d\phi = dE_- - \frac{RT}{F} d \ln a_- = dE_- - \frac{d\mu_-}{F}$

- $-d\gamma = qdE_- + \Gamma_+ d\mu_+ + \left( \Gamma_- - \frac{q}{F} \right) d\mu_- = qdE_- + \Gamma_+ (d\mu_+ + d\mu_-) = qdE_- + d\mu$

- $-d\gamma = qdE_{\pm} + \Gamma_{\mp} d\mu$

- $q = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial E_{\pm}} \right)_{\mu}, \Gamma_{\pm} = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{E_{\mp}}$

## 3.2.1 전기모세관현상

- 모세관현상: 전극면에서의 계면장력 변화
- 모세관-전위 장력계 (capillary electrometer)를 이용하여 측정
  - 유리관 속의 수은과 기준전극사이에 가해주는 전압을 조절함으로써 수은전극의 퍼텐셜변화에 따른 높이의 변화를 측정하여 모세관전위를 측정
- $C = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{\mu}$
- $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

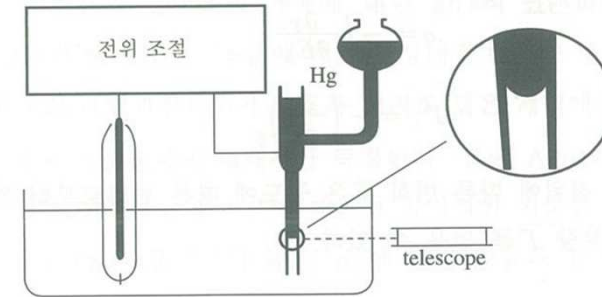


그림 3.2.2 모세관 전위-장력계 (capillary electrometer)의 개략도

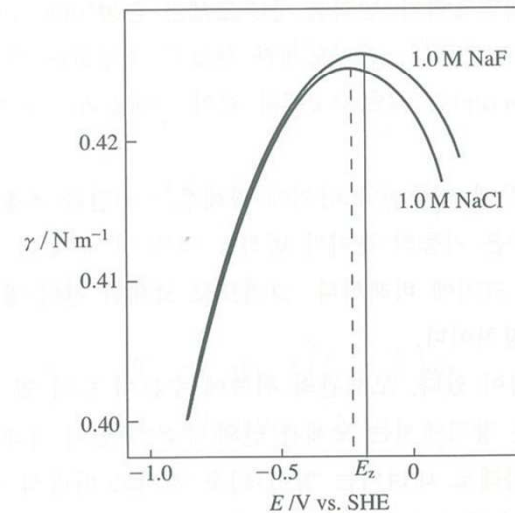


그림 3.2.3 수은-수용액 간 계면장력과 전극 전위(electrocapillary curves)

## 3.2.2 계면의 촉전용량

금속/전해질	$E_Z(V)$ vs. SHE
Hg / 0.1 ~ 1M NaF	-0.192
Hg / 0.01 M KCl	-0.205
Hg / 0.1 M KCl	-0.225
Hg / 0.1 M KBr	-0.293
Hg / 0.1 M KI	-0.451
Ga / 1 M NaClO <sub>4</sub> + 1M HClO <sub>4</sub>	-0.62
Au / 0.02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.23
Au(110) / 10 <sup>-3</sup> M HClO <sub>4</sub>	0.24
Pt / 10 <sup>-3</sup> ~ 10 <sup>-2</sup> M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2

# 3.4 전기 이중층의 커패시턴스

- $C_d = zF \left( \frac{2c\epsilon}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \cosh \left( \frac{zF\phi_o}{2RT} \right)$
- $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d}$

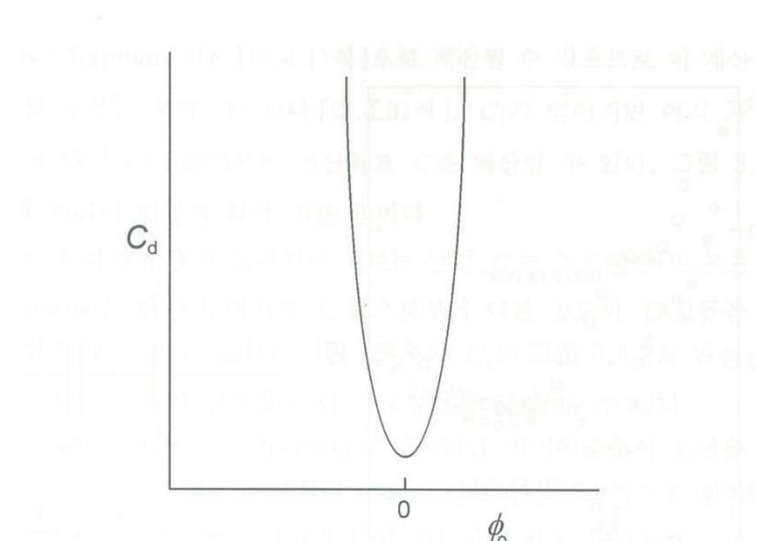


그림 3.4.1 Gouy-Chapmann 식에 따른 전기이중층의 커패시턴스

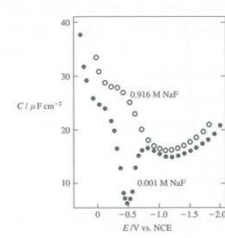


그림 3.4.2 NaF 용액과 수은 전극 사이 계면의 전기이중층 커패시턴스의 변화. 높은 용액과 진한 용액의 경우.

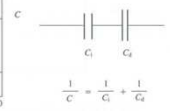


그림 3.4.3 직렬로 연결된 두 커패시터: 전기이중층의 커패시터 모델

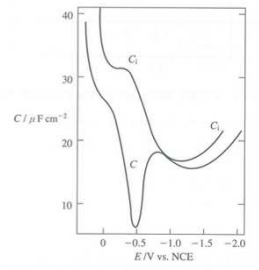


그림 3.4.4 계산된 전기이중층 커패시턴스의 성분 Ci와 Cd

## 3.5. 중성 분자들의 흡착

- 전극-전해질 계면에서의 중성유기분자 흡착은 영전위 근처에서 발생
- 영전위에서 멀리 떨어진 전위에서는 전하를 가진 이온들의 흡착이 강력하기 때문에 중성인 분자는 경쟁에서 밀림
- 중성분자의 흡착에서 그 흡착량(표면과잉)에 비례하여 표면장력 감소
- 그 결과로 전기모세관현상곡점은 최고점 근처가 내려감

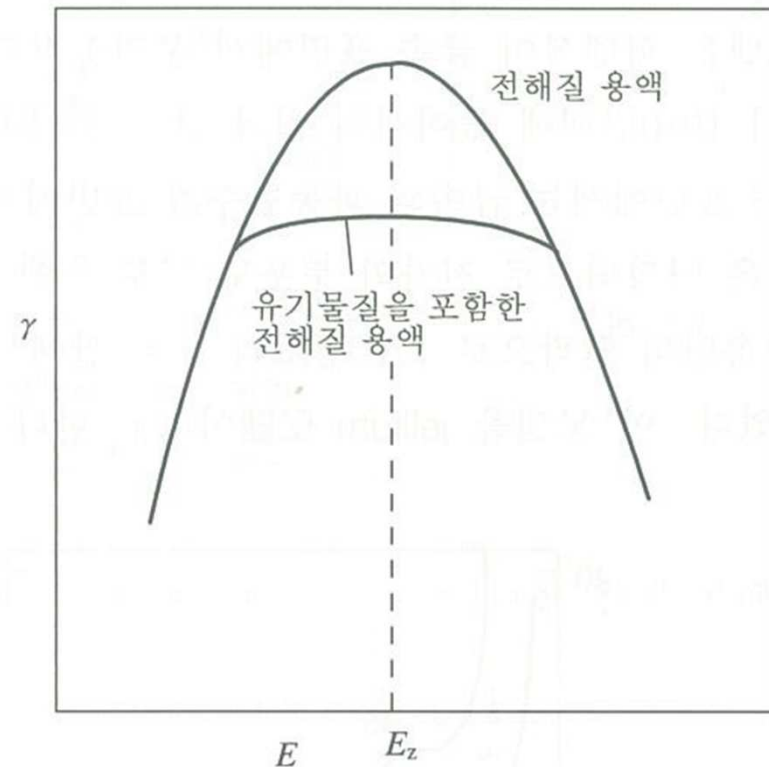


그림 3.5.1 유기물의 흡착이 일어날 때의 전기모세관 현상 곡선