

4.3. 전류-과전위 관계

- 전극반응속도

- 전류: 산화전류와 환원전류와의 차이

- $i = i_a - i_c$

- 평형에서는 $i = 0$

- 이 때의 전류밀도 $i^0 = |i_a^0| = |i_c^0|$; 교환전류밀도 (exchange current density)

- $i^0 = nF[R]k_a^0 e^{\frac{\alpha_a n F \phi_e}{RT}} = nF[O]k_c^0 e^{\frac{-\alpha_c n F \phi_e}{RT}}$

- $i_c = nF[O]k_c^0 e^{-\frac{\alpha_c n F(\phi - \phi_e)}{RT}} e^{-\frac{\alpha_c n F \phi_e}{RT}} = i^0 e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} = i^0 e^{-\alpha_c n f \eta}$; $f = \frac{F}{RT}$

- $i_a = i^0 e^{\alpha_a n f \eta}$

- $i = i_a - i_c = i^0 (e^{\alpha_a n f \eta} - e^{-\alpha_c n f \eta})$: Butler-Volmer equation

4.3. 전류-과전위 관계

- 전극반응속도

- Butler-Volmer equation

- $i = i^0(e^{\alpha_a n f \eta} - e^{-\alpha_c n f \eta})$

- 적은 과전위 ($\eta < 10\text{mV}$) $\rightarrow |f\eta| \ll 1, e^x \approx 1 + x$

- $i = i^0 n f \eta$

- 큰 과전위 ($\eta > 100\text{mV}$) $\rightarrow |f\eta| \gg 1, e^x \approx 1 + x$

- $\eta > 0, i \approx i^0 e^{\alpha_a n f \eta}$

- $\eta < 0, i \approx -i^0 e^{-\alpha_c n f \eta}$

4.3. 전류-과전위 관계

- 전극반응속도

- 과전위 : 실제 전극전위와 평형전극전위의 차이 ($\eta = \phi - \phi_e$)

- 환원전류 : $i_c = nF [O]k_c e^{\frac{-\alpha_c n F (\phi - \phi_e)}{RT}} e^{\frac{-\alpha_c n F \phi_e}{RT}} = i^0 e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} = i^0 e^{-\alpha_c n f \eta}$; $f = \frac{F}{RT}$
- 산화전류 : $i_a = i^0 e^{\alpha_a n f \eta}$

4.3. 전류-과전위 관계

- 순전류 (net current) $i = i_a - i_c$
 - $i = i_a - i_c = i^0(e^{\alpha_a n f \eta} - e^{-\alpha_c n f \eta}) \rightarrow$ Butler-Volmer equation
- 과전위가 매우 작은 경우 (< 10 mV) $\leftarrow |f\eta| \ll 1, e^x \approx 1 + x$
 - $i \approx i^0 n f \eta$
- 과전위가 매우 큰 경우 (> 100 mV) $\leftarrow |f\eta| \gg 1$
 - $i \approx i^0 e^{\alpha_a n f \eta}$ for $\eta > 0$
 - $i \approx -i^0 e^{-\alpha_c n f \eta}$ for $\eta < 0$

4.3. 전류-과전위 관계

- 과전위와 전류간의 관계

- $|\eta| = a + \frac{2.303 RT}{n\alpha F} \log|i|$
- $\alpha = \alpha_a \text{ or } \alpha_c$

- $T = 298 K, \frac{2.303 RT}{F} = 0.059 V$

- $|\eta| = a + \frac{0.059}{n\alpha} \log|i|$
- $|\eta| = a + b \log|i|$

- Nernst equation은 전류가 0인 평형상태에서만 적용된다.

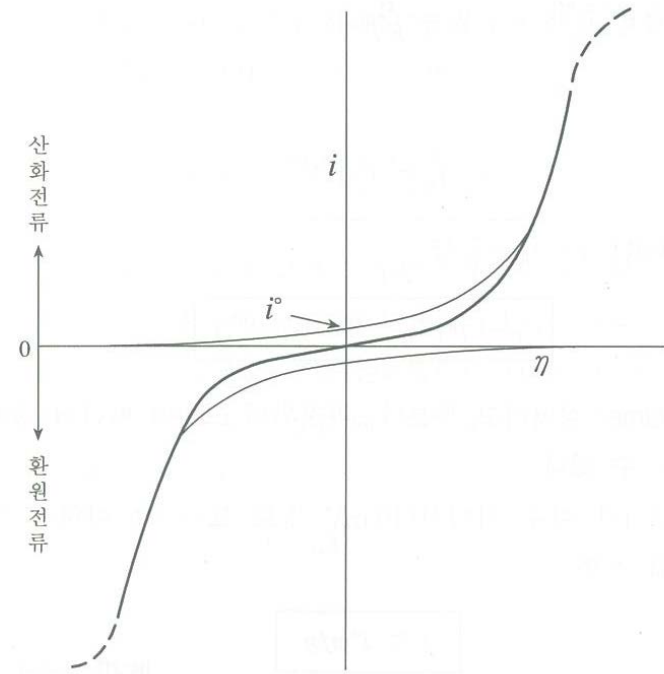


그림 4.3.1 전극의 과전위와 전류밀도의 관계

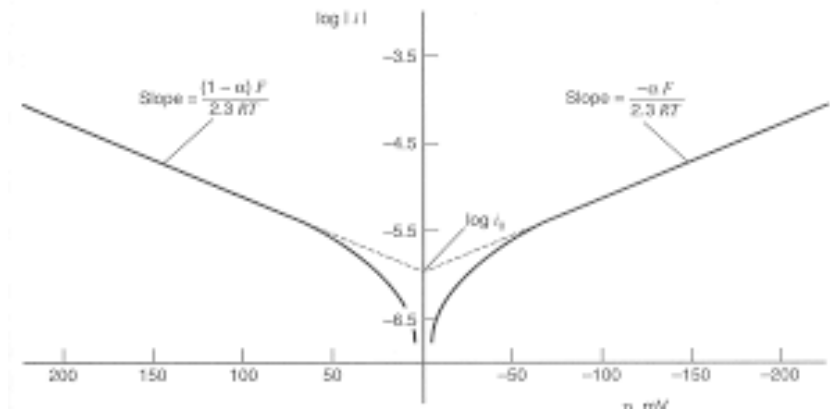


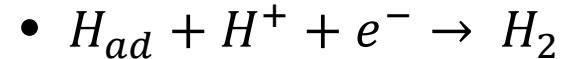
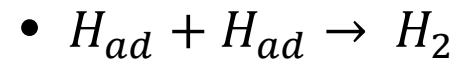
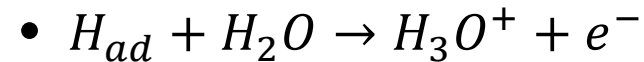
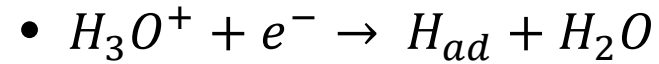
표 4.1 전극반응의 교환전류밀도와 전자이동계수

반응	전극 및 반응조건	교환전류밀도 (mA/cm ²)	전자이동계수 (α_c)
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Pt, 이온활동도 = 0.1	0.23	0.430.5
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Pt, 이온활동도 = 0.1, 1M NaCl	2.0	0.5
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$	Cd^{2+} 농도 : 1mM, $\text{Cd}(\text{Hg})$ 농도 : 0.40 M	30.0	0.5
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt, 1N H_2SO_4	10^{-7}	0.5
$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	Hg, 1N H_2SO_4 Pt, 1N H_2SO_4	$10^{-7} \sim 1$	0.5
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	Hg, 중성수용액	$\sim 10^{-6}$	1/3 ~ 1/4
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{Hg})$	Hg	5.4	0.53

4.4. 다단계반응과 흡착의 영향

- 다단계반응

- Hydrogen revolution reaction



- Nernst equation

- $E = E^o + RT \ln \frac{[H^+]}{\Theta_H}$

- $\Theta_H = [H^+]e^{-f\eta} ; \eta = E - E^o$

4.4. 다단계반응과 흡착의 영향

- 전류는 $k\theta_H[H^+]e^{-\alpha_c f\eta}$, 전체전류는 그 2배
 - $i = 2k\theta_H[H^+]e^{-\alpha_c f\eta}$
 - $= 2k[H^+]^2 e^{-(1+\alpha_c)f\eta}$
 - $= 2k[H^+]^2 e^{-\tilde{\alpha}f\eta}$
 - $\tilde{\alpha} = (\alpha + 1)$; 대칭인자 (symmetry factor)
 - $\alpha = 0.5, \tilde{\alpha} = 1.5$; 이동계수 (transfer coefficient)

4.5. 농도분극

- 과전위

- 전체 과전위는 농도분극과전위 (η_{ct})와 활성화과전위(η_c)의 합

- $\eta = \eta_{ct} + \eta_c$

- 그림 4.3.1의 점선으로 표현된 것

- 전극에서 결정화가 진행되면 과전위가 생김($\eta_{crystal}$)

- 전극일부 혹은 전해질내의 이온의 이동에 있어서 I-R drop (η_{ohm})

- $\eta = \eta_{ct} + \eta_c + \eta_{crystal} + \eta_{ohm}$

- 한계전류밀도 (limiting current, i_L)

- 농도분극이 극심하면, 아무리 과전위가 올라가도 어느 이상의 전류를 낼 수 없음.

4.6. 전류와 더불어 변하는 전지의 전압

- 전지의 전압
 - 전류가 흐르지 않을 때의 전압
 - 양쪽 전극 모두에서 $\eta = 0$
 - Open circuit voltage (OCV)
 - E_{rev}
 - 충전전압 (E_1)
 - + 전극은 음의 과전위
 - - 전극은 양의 과전위
 - 방전전압 (E_2)
 - + 전극은 양의 과전위
 - - 전극은 음의 과전위

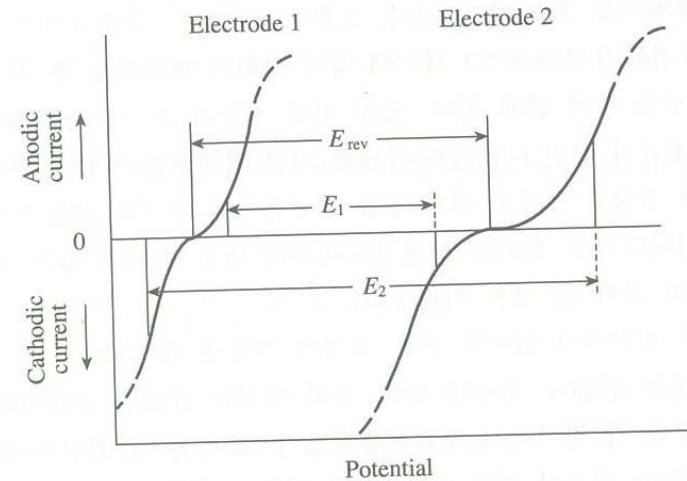


그림 4.6.1 전지에서 각각의 전극에서 흐르는 전류와 전압 사이의 관계

표 4.2 갈바니 전지와 전기분해 장치의 비교

전지의 종류	전극 사이의 전위차	에너지 변환
갈바니 전지(galvanic cell)	$E_{cell} < \text{평형 전위차 (사용중)}$	화학 에너지 → 전기 에너지
전해조(electrolytic cell) 또는 전지의 충전	$E_{cell} > \text{평형 전위차}$	전기 에너지 → 화학 에너지