

Chap 10 전기화학물질과 반응

&

Chap 11
전기화학산업

16th week

Chap 10

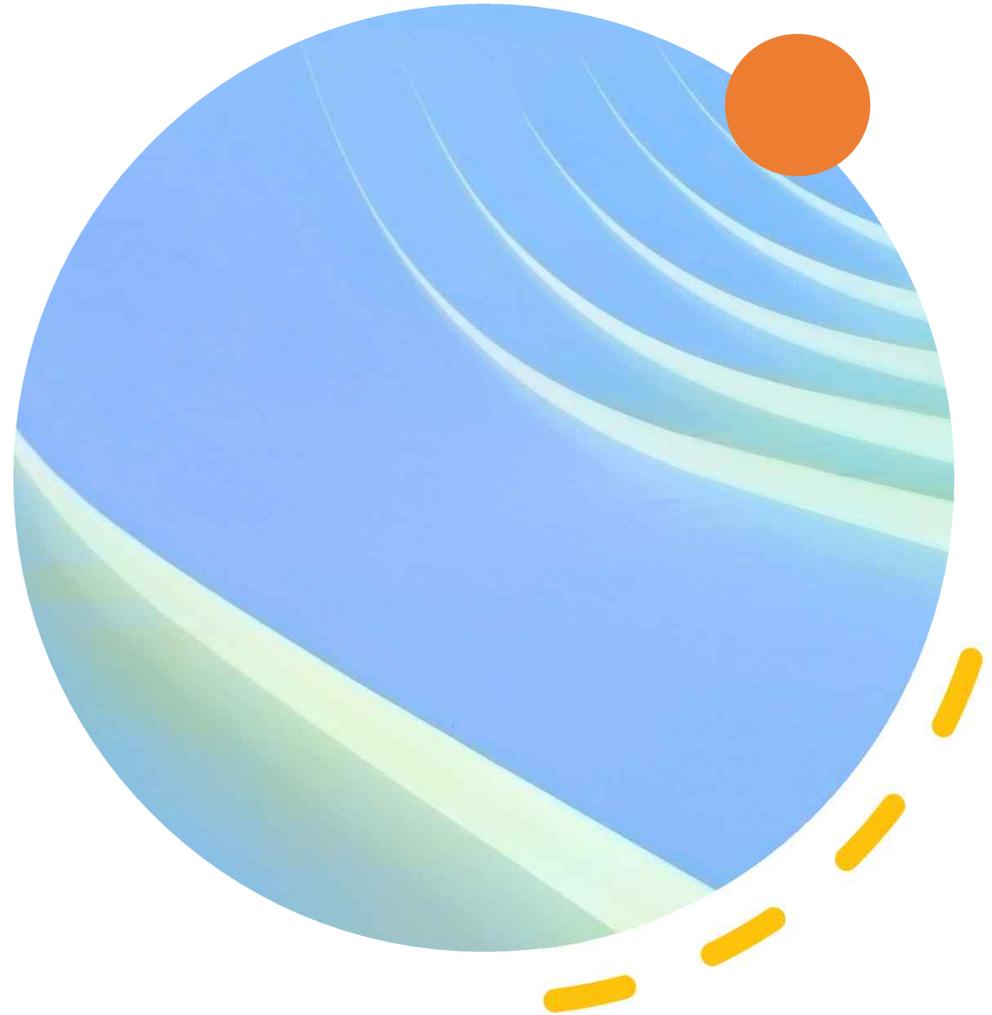
전기화학물질과 반응

전기화학반응은 전극-전해질의
계면에서 발생 → electrode process

전기이중층의 변화를 포함하는
넓은 의미를 가짐

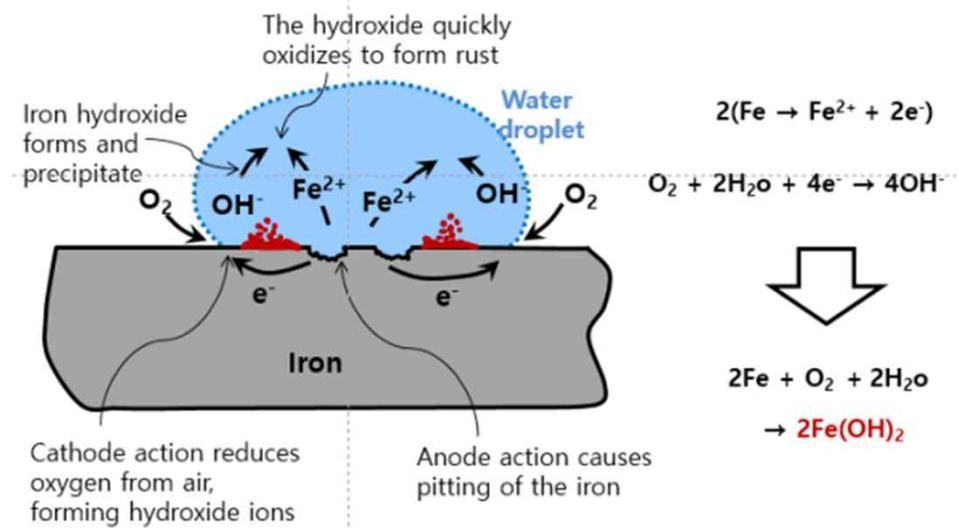
일반적인 화학반응의 속도도절
인자 : 온도, 압력 농도 등

전기화학반응은 여기에 전위,
전류의 변수인자를 포함한다.



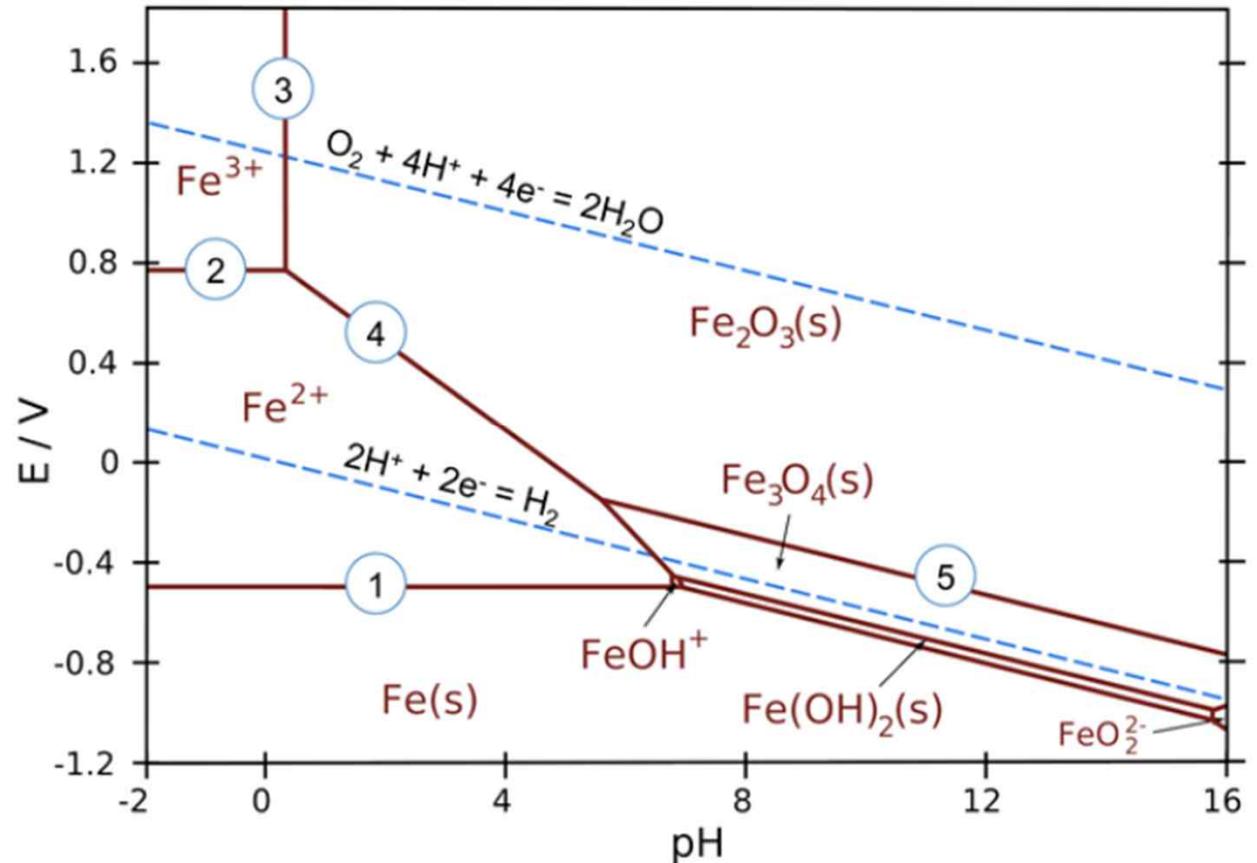
10.1 금속의 용해와 부식

- 용해 : $M \rightarrow M^{z+}(aq) + ze^{-}$
- 부식 :
 - $M + z H_2O \rightarrow M(OH)_z + zH^{+}(aq) + ze^{-}$
 - $M + z OH^{-}(aq) \rightarrow M(OH)_z + ze^{-}$
- 용해와 부식은 모두 산화(oxidation)되는 과정이므로 넓은의미의 부식 (corrosion)
- 자발적인 부식에 있어서 산화반응에서 생성된 전자를 소비하는 환원반응이 표면에서 발생
 - $2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2$
 - $O_2(aq) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$
 - $O_2(aq) + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}(aq)$



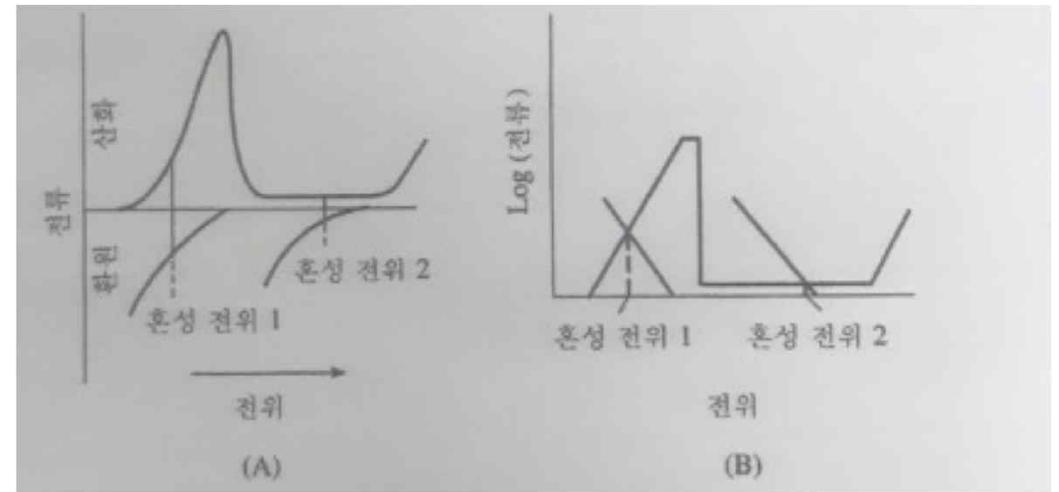
10.1 금속의 용해와 부식

- 산소나 수소이온의 환원반응이 있어야 금속이 산화됨
- 환원되려는 물질의 전위가 산화되려는 금속보다 높아야 산화가 발생 (corrosion)
- 환원반응의 전위는 pH에 의존함
- 금속표면에 치밀한 산화물 (MO)막이 형성되어 부식이 멈춘상태를 부동화 (passivation)라고 한다.
- Pourbaix diagram은 pH와 전위의 영역에 금속이 어떤 형태 혹은 이온으로 존재하는지를 보여준다.



10.1 금속의 용해와 부식

- 금속은 전기장치의 영향을 받지 않고 주변의 영향을 받아 open circuit voltage (OCV)를 가짐
- 혼성전위(mixed potential)은 OCV에 영향을 받음
 - 혼성전위 (mixed potential) = 부식전위 (corrosion potential)
 - 산화전류 = 환원전류 인 지점의 전위값





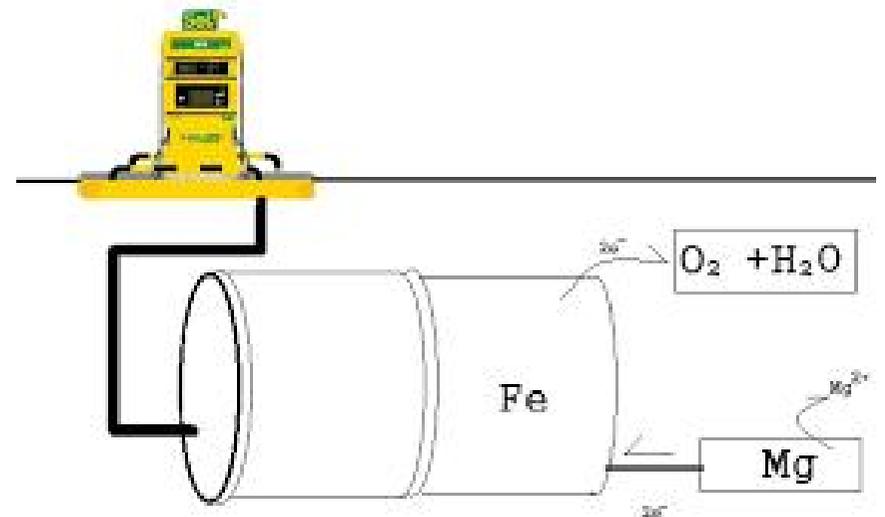
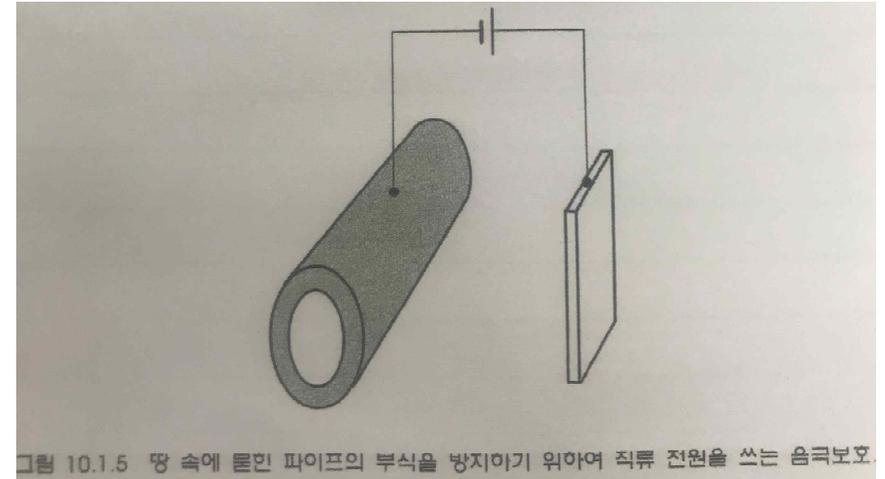
10.1 금속의 용해와 부식

부식의 종류

- 일반부식 (general corrosion) : 균일한 표면에서 균일하게 발생하는 부식 (칼날 등)
- 갈바니부식 (Galvanic corrosion) : 서로 다른 두 종류의 금속이 접촉하면서 발생하는 부식
- 스트레스부식 (stress corrosion) : 기계적 스트레스가 가해지는 지역에 발생하는 부식 (에너지의 증가와 부동피막의 파괴)
- 점식 (pitting corrosion) : Cl^- 이온 등은 부동화막을 침투하여 국부적 부식을 발생 → 구멍이 발생

10.1.5 부식의 방지 (방식)

- 금속의 전위를 낮춰 부식전위보다 낮게 유지하면 부식이 발생하지 않음 → 음극보호 (cathodic protection)
- 희생양극 (sacrificial anode) : 표준환원전위가 더 낮은 금속을 인접시켜 대신 산화되도록 해주는 방식 (음극보호의 일종)





Chap 11 전기화학산업





11.1 전지 & 연료전지

- 각종 산업의 중요한 에너지원
 - 1차전지 (primary battery) : 충전이 되지 않는 1회용 전지
 - 2차전지 (secondary battery) : 충/방전이 가능 ESS
 - 연료전지 (fuel cell) : 반응물을 연속적으로 공급
 - 출력밀도 (power density)
 - 전류밀도[A/cm²] × 전압[V] = 출력밀도 [W/cm²]
 - 에너지밀도 : 단위부피 혹은 단위질량당 저장된 에너지량
- 배터리의 양극/음극 결정 : 표준환원전위가 높은쪽이 양극
 - Daniel cell (Cu/Zn)
 - $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$
 - $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$

11.1 전지 & 연료전지

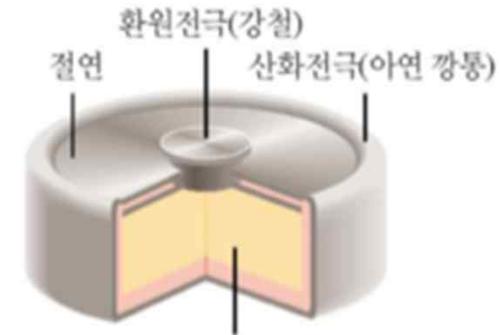
대표적인 1차전지

이름	+극	전해질	-극	전압(V)	에너지밀도 (Wh/kg)	출력밀도	특징
망간전지	MnO ₂ , C	NH ₄ Cl + ZnCl ₂	Zn	1.5	55-77	낮음	염기
알칼리전지	MnO ₂ , C	KOH	Zn	1.5	38-95	중하	긴수명
산화은전지	Ag ₂ O, C	KOH/NaOH	Zn	1.55	130	중간	
수은-아연	HgO(+MnO ₂)	KOH/NaOH	Zn	1.4	100	중간	방전전압안정
공기-아연	O ₂ , C	NH ₄ Cl or KOH	Zn	1.4	290	낮음	긴수명, 큰용량
망간-리튬	MnO ₂ , C	Li염 + 비수용매	Li	3.0	200	중간	저온특성
염화티오닐-리튬	SOCl ₂ , C	SOCl ₂ , LiAlCl ₄	Li	3.6	250-500	높음	긴수명

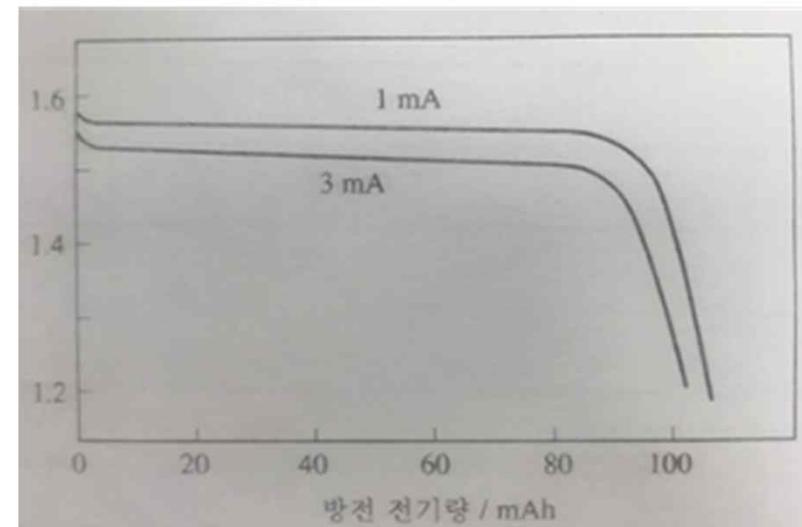
11.1 전지 & 연료전지

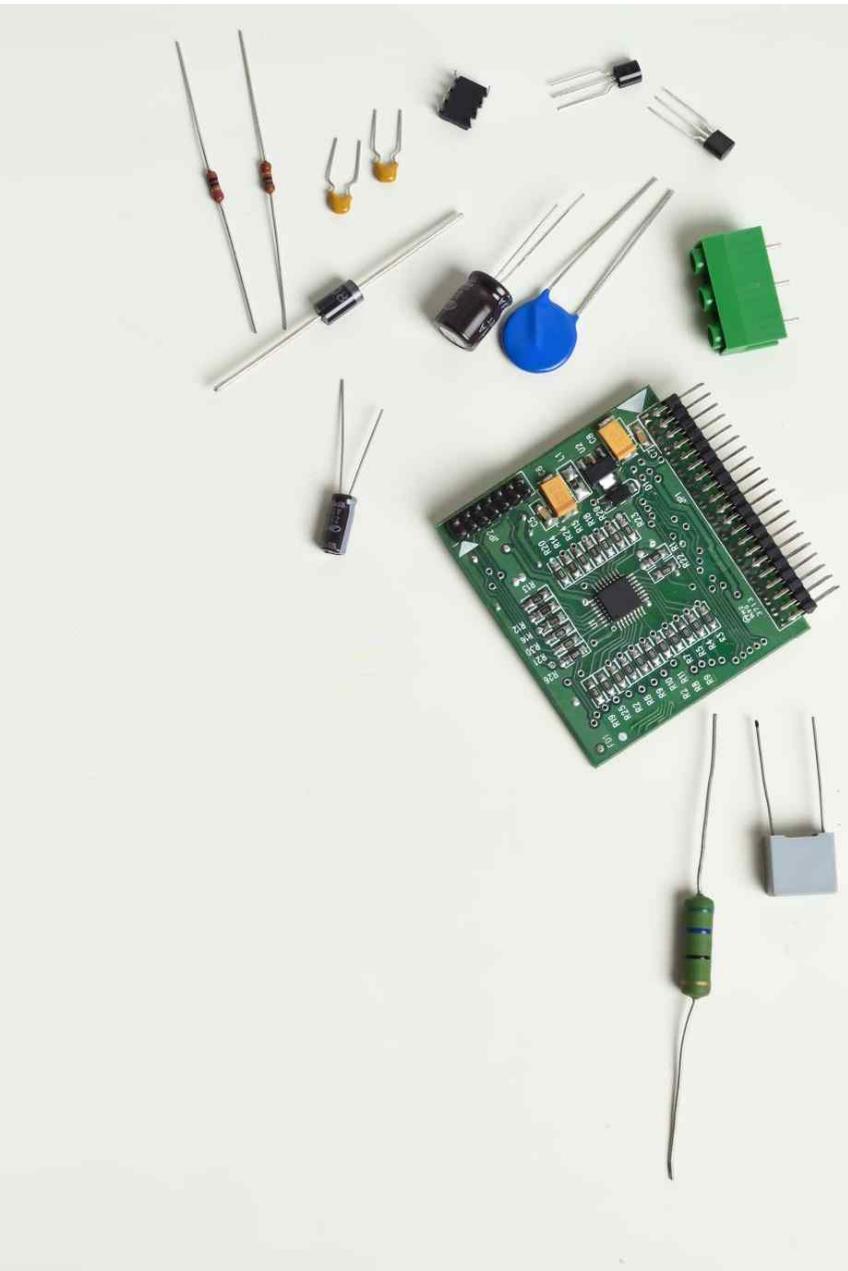
1차전지

- 단추형 산화은-아연전지
 - 양극: $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$
 - 음극: $Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$
- 양극소재: 산화은가루에 전도성을위해 흑연과 섞어 펠렛을 만든다
- 음극소재: 3~6%의 수은이 포함된 아연가루
- 전해질: NaOH, KOH 혹은 NaOH + KOH혼합물
 - 당량비례로 +극 활물질이 약간 많이 있음
 - +극 활물질이 모두 소모된 뒤에도 Zn이 남아있으면 수소발생가능성이 있음.



KOH 및 $Zn(OH)_2$ 와 HgO의 반죽을 포함하는 전해질 용액



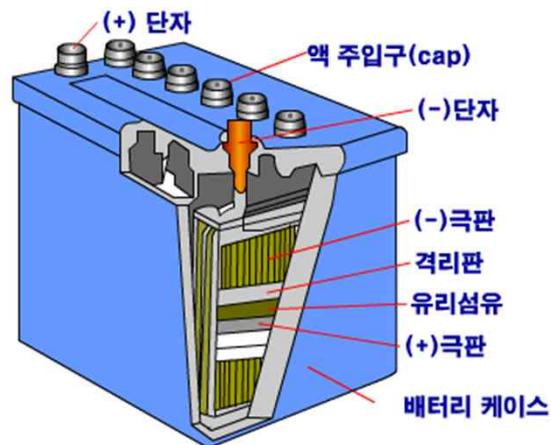


11.1 전지 & 연료전지

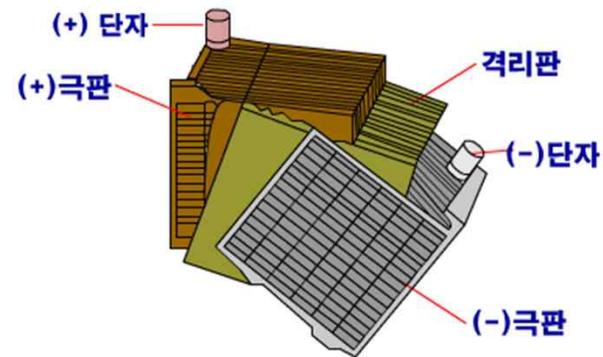
- 2차전지 (secondary battery)
 - 현재 가장 각광받는 전기화학산업
 - 에너지저장장치 (ESS)의 핵심

2차전지 (secondary battery)

- 납축전지 (lead-acid battery)
- 가장 오래 사용되고 가격이 저렴하여 널리 쓰이는 전지
 - 양극 : $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - 음극 : $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$



배터리 구조



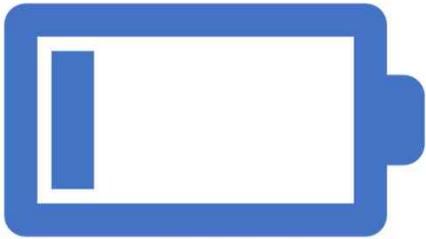
배터리 극판구조

2차전지 (secondary battery)



- 니켈-카드뮴전지 (Ni-Cd battery)
 - 양극 : $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$
 - 음극 : $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$
- 양극재 : NiO(OH) 에 수산화코발트를 포함하여 흑연과 섞음
- 음극재 : Cd 에 철과 약간의 니켈과 흑연을 첨가
- 전해질 : 6M KOH

2차전지 (secondary battery)



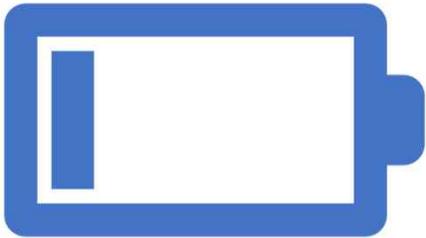
- 니켈-금속수소 (NiMH, nickel metal hydride battery)
 - W, Ti, Pb 등이나 합금 (MNi_5) 등이 수소를 가역적으로 흡수-방출시키는 성질을 이용한 전지
 - 부피대비 에너지밀도가 높다
 - 기체상태의 수소는 부피가 크기 때문에 고체에 수소를 흡수시켜 보관하는 형태의 전지

2차전지 (secondary battery)



- 리튬전지
 - 양극: $CoO_2 + xLi + xe^- \rightleftharpoons Li_xCoO_2$
 - 음극: $Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$
- 양극재: LiCo 등의 합금, 코발트의 저감이 숙제
- 음극재: 탄소에 삽입되어진 리튬, 탄소개발이 과제
- 수분, 산소와 리튬은 격렬히 반응하기 때문에 위험성이 내재되어 있다.
- Li-polymer 전지:
 - 전해질로서 고분자물질을 사용함
 - 부피와 전기저항의 감소가 쉽다.
 - PVDF(polyvinylidene fluoride), PAN(polyacrylonitrile), polyethylene oxide 등과 Li 염의 혼합체를 전해질로 사용

2차전지 (secondary battery)



- 나트륨-황 전지(Na-S, NAS)
 - 양극재 : 용융상태의 S
 - 음극재 : 용융상태의 Na
 - 전해질 : 나트륨- β -알루미나 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3, n = 5\sim 11$)
- 작동온도 : $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$
- 높은 에너지밀도 ($\sim 740 \text{ W hr/kg}$)
- 전해질의 제작이 어렵다.
- 화재시 소화가 불가

11.1 전지 & 연료전지

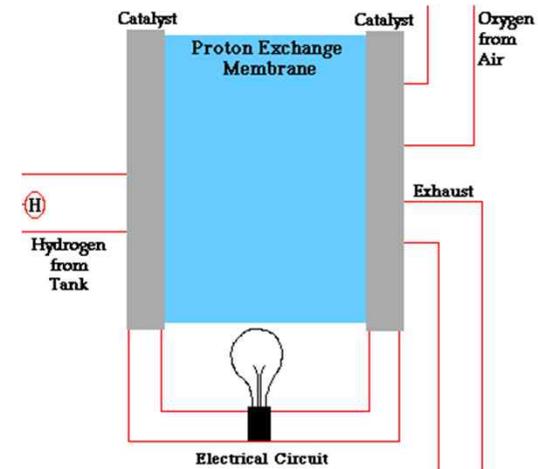
대표적인 2차전지

이름	+극	전해질	-극	전압(V)	에너지밀도 (Wh/kg)
납축전지	PbO ₂	H ₂ SO ₂	Pb	2.0	22-33
니켈-카드뮴	NiOOH	KOH	Cd	1.2	24-55
니켈-아연	NiOOH	KOH	Zn	1.7	37-77
니켈-철(에디슨)	NiOOH	KOH, LiOH	Fe	1.4	
니켈-금속수소	NiOOH	KOH	수소흡수합금	1.2	
리튬-산화코발트	LiCoO ₂	유기용매-Li염	Li(C)	4.0	200
리튬-산화망간	MnO _x	유기용매-Li염	Li(C)	3.0	200-400
나트륨-황	S(l)	β-알루미나	Na(l)	2.1	100-150

11.1 전지 & 연료전지

11.1.2 연료전지

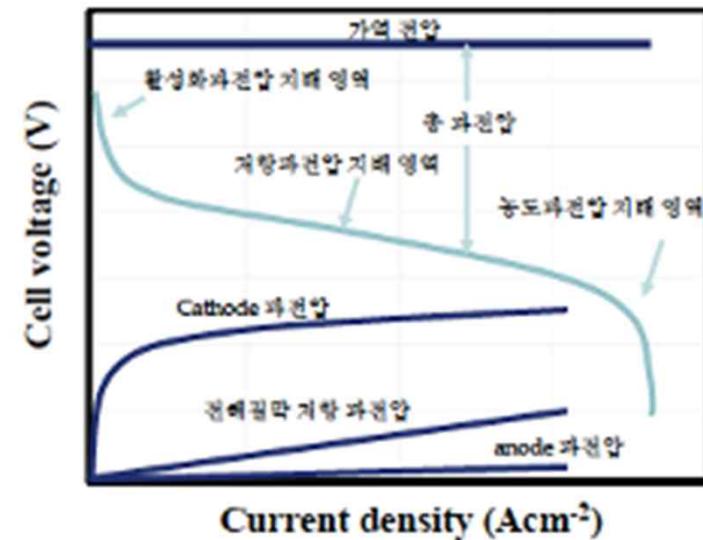
- 연속적인 연료(수소)의 공급으로 연속적인 전기생산
 - 음극(anode) : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
 - 양극(anode) : $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
- 연료전지는 기계장치가 아닌 전기화학반응 이므로 Carnot 효율의 제약을 받지 않음
- 열역학 2법칙의 제약을 받지 않기 때문에 일반적인 기계장치에 비해 에너지효율이 높음
- 전해질과 구동이온의 종류에 따라 연료전지의 종류가 나뉜다.



11.1 전지 & 연료전지

11.1.2 연료전지

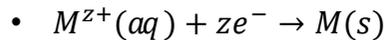
- 성능그래프 : 전류밀도 vs. 셀전압 관계
 - 셀전압 = 기전력 - 과전압
 - 과전압 = 3가지 종류 존재
- $E_{cel} = E_{eq} - |\eta_{act}| - |\eta_{ohm}| - |\eta_m t|$
 - 절대값을 사용한 이유
 - 환원반응에서 전류는 음수
 - 따라서 과전압은 음수



열역학적으로 과전압이 높아지면 효율은 낮아짐

11.2 전기도금과 전착도장

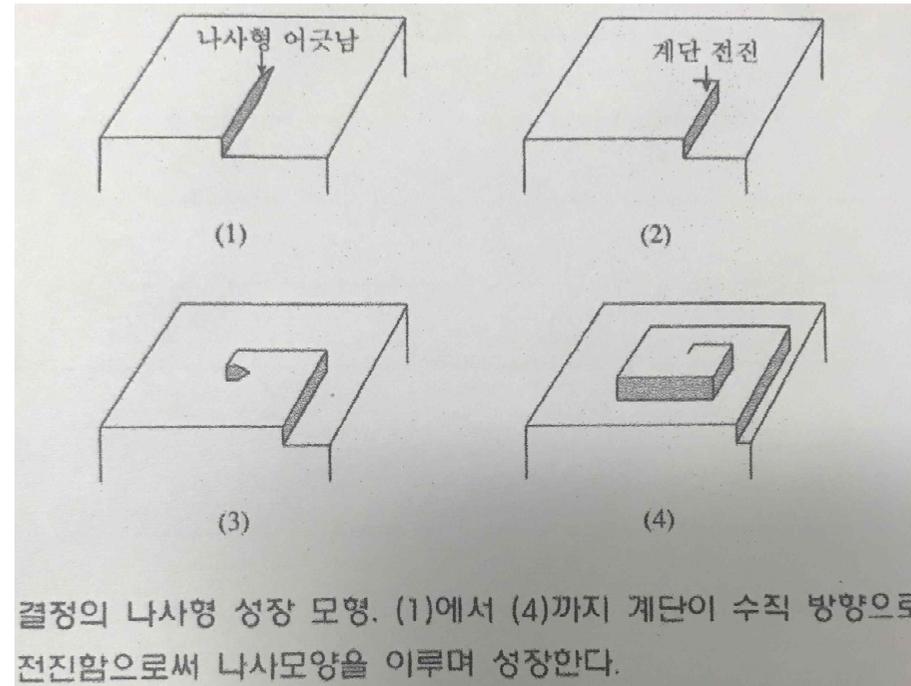
- 도금 (electroplating)



- 전기결정화 단계를 거치며 표면에 석출
 - 낮은 전류밀도에서는 나사형으로 성장

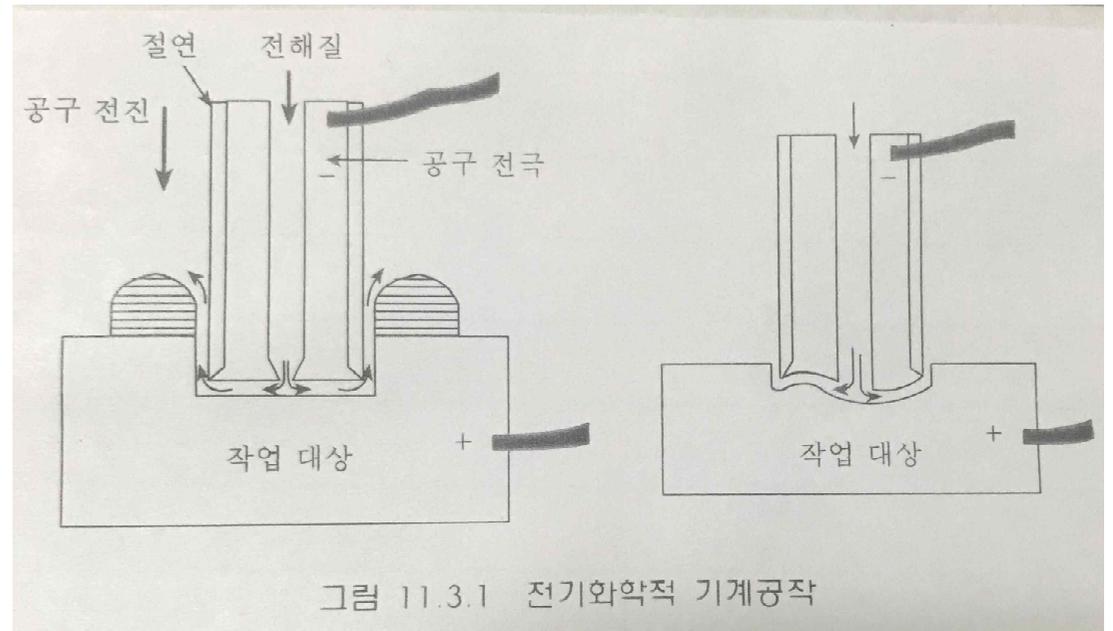
- 전착도장 (electropainting, electrophoretic deposition)

- 금속표면에 전기화학적인 도움으로 페인팅
 - 강판이 + 인 경우
 - 페인트구성고분자가 $R-COO^{-}$ 그룹을 가진 것을 사용
 - 강판이 - 인 경우
 - $R-NH_3^{+}$ 와 같은 양이온이 금속표면에 끌려가게 함



11.3 전기화학적 금속가공과 양극처리

- 전기화학적 기계공작 (electrochemical machining)
 - 복잡한 높낮이구조가 있는 표면제작 시 사용
 - 금속재료에 +극 황산용액 등을 흘려주며 -극을 가까이 하면
 - +극의 금속이 산화용해
- 전기화학적 금속성형 (electroforming)
 - 금속박판에 원하는 모양으로 구멍을 제작
 - 전기면도기 날망, 커피필터 등
- 금속의 양극처리 (anodizing)
 - 금속표면에 산화물막을 형성시켜
 - 내부식성과 기계적강도 향상, 미관향상
 - 주로 Al에 많이 사용, Ti, Cu, 강철 등에도 사용
 - 양극처리 후 착색
 - 10~100 μm 정도의 두꺼운 산화물층 형성



11.5 환경관련 전기화학기술

- 금속석출
 - $M^{z+}(aq) + ze^{-} \rightarrow M(s)$
 - 도금의 개념으로 석출로 금속이온의 제거에 사용
 - 전극전위가 너무 낮으면 수소발생이나 원하지 않는 금속의 석출 등이 발생할 수 있음
- 수질정화
 - 수질정화에 필요한 산화제를 전기화학적으로 생산
 - 시안화물 제거
 - $CN^{-} + 2OH^{-} \rightarrow OCN^{-} + H_2O + 2e^{-}$
 - $OCN^{-} + 4OH^{-} \rightarrow 2CO_2 + N_2 + H_2O + 2e^{-}$
 - 하이포아염소산이온에 의해 CN^{-} 가 간접산화
 - $2CN^{-} + 5ClO^{-} \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 5Cl^{-} + 2OH^{-}$
 - 물속의 염분제거를 위해 전기투석(electrodialysis) 사용
 - 음이온/양이온 교환막을 교차배치
 - 탈염, 식용소금 제작, 식품으로부터 염분제거 등에 사용

