Chap 4. 전극반응의 속도

4.1 전압에 따라 변하는 전류의 세기

- 과전위 (overpotential)
  - 평형전위 E_{eq}
  - 일정 전류가 흐를 때의 전위 E
  - 둘 사이의 차이를 과전위라 하며 주로 η로 표기
- $\eta = E - E_{eq}$
  - 전극전류가 0일때, $\eta = 0$
  - 산화전류가 흐를 때, $\eta > 0$
  - 환원전류가 흐를 때, $\eta < 0$

4.1 전압에 따라 변하는 전류의 세기

- 과전위 (overpotential)
  - 전류를 증가시키기 위하여는 과전위의 절대값을 올려야 한다.
  - 활성화 에너지를 낮추기 위하여 과전위가 필요함 (활성화과전위)
  - 반응시 농도변화로 인하여 큰 과전위로 보충하여야 반응속도가 유지됨

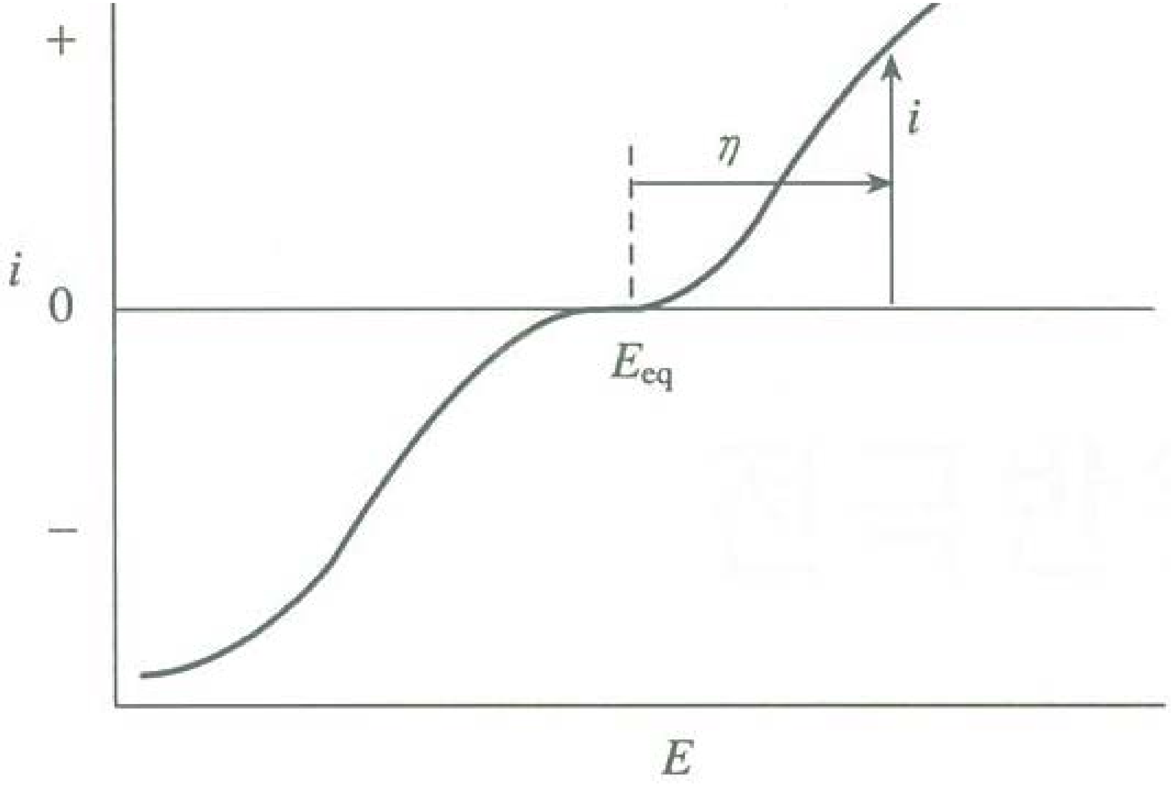
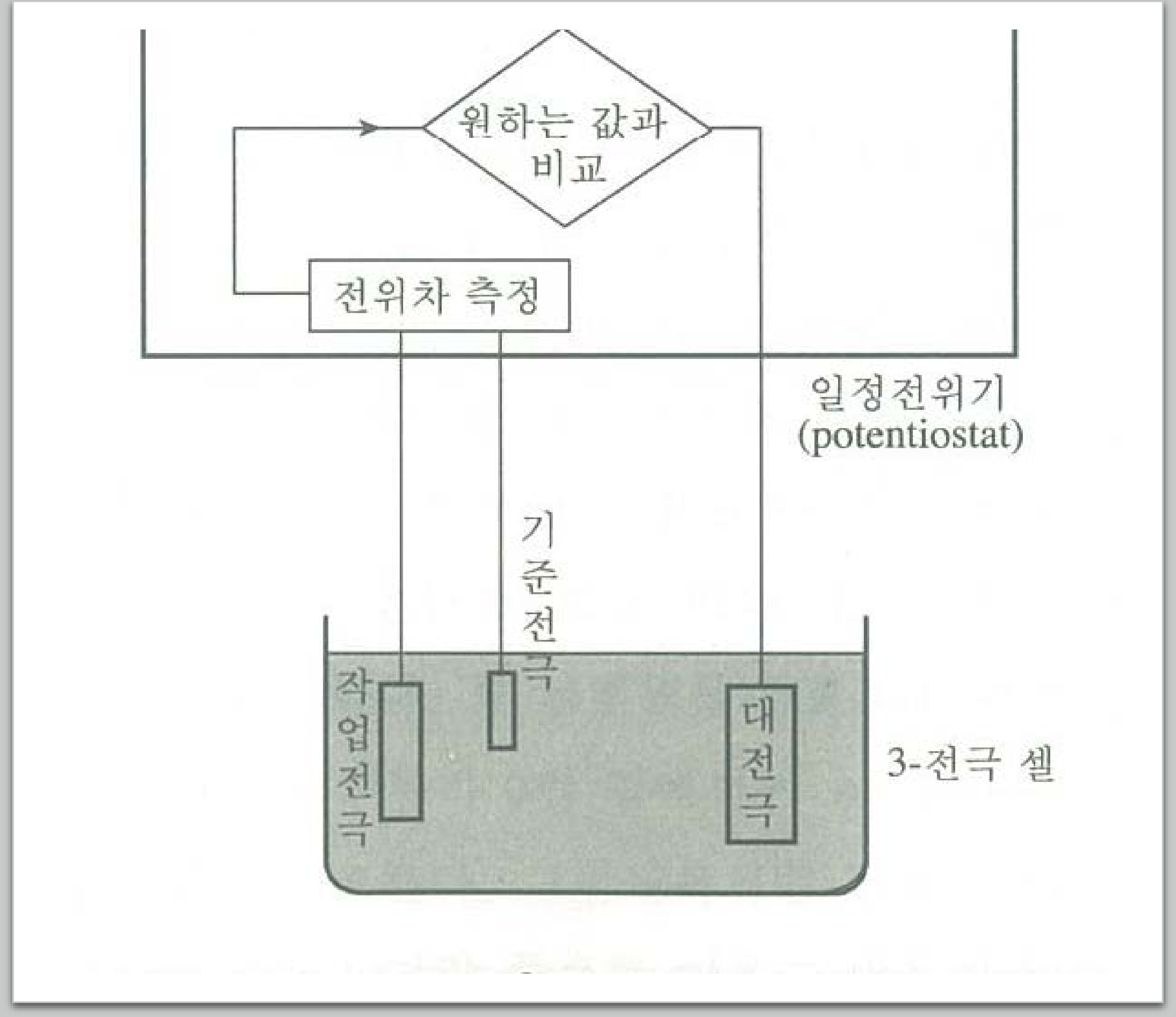


그림 4.1.1 전류세기와 전압과의 관계 개략도

4.1 전압에 따라 변하는 전류의 세기

- 전극전위 조절 (3전극실험)
  - 작업전극(working electrode): 연구대상인 전극
  - 상대전극(counter electrode): 작업전극의 대응전극
  - 기준전극(reference electrode):
  - Potentiostat (일정전위기): 전위를 조절하는 장치
  - 작업전극과 상대전극 사이에 전위를 걸고 그 때의 전류를 측정
  - 동시에 작업전극과 기준전극 사이의 전위차를 측정



4.2 전극반응속도와 활성화 과전위

- 전극반응속도
  - $O^z + ne^- \rightarrow R^{z'}$: $z' = z - n$
  - 전류밀도 $i = A\,I$
  - 전류밀도 i는 전극반응속도에 비례함
    - $i_c = nF\,k_c[O]_e$: $k_c = k_c^{oo} e^{-\frac{\varepsilon_c^\dagger}{RT}}$
    - $\varepsilon_c^\dagger$: 활성화에너지,
    - k_c^{oo} 는 $\varepsilon_c^\dagger = 0$일 때의 가상적 속도상수
  - $[O]_e = [O]e^{-\frac{zF\phi_o}{RT}}$
  - $\varepsilon_c^\dagger = \varepsilon_c^{\dagger o} + nF(\phi - \phi_o)$

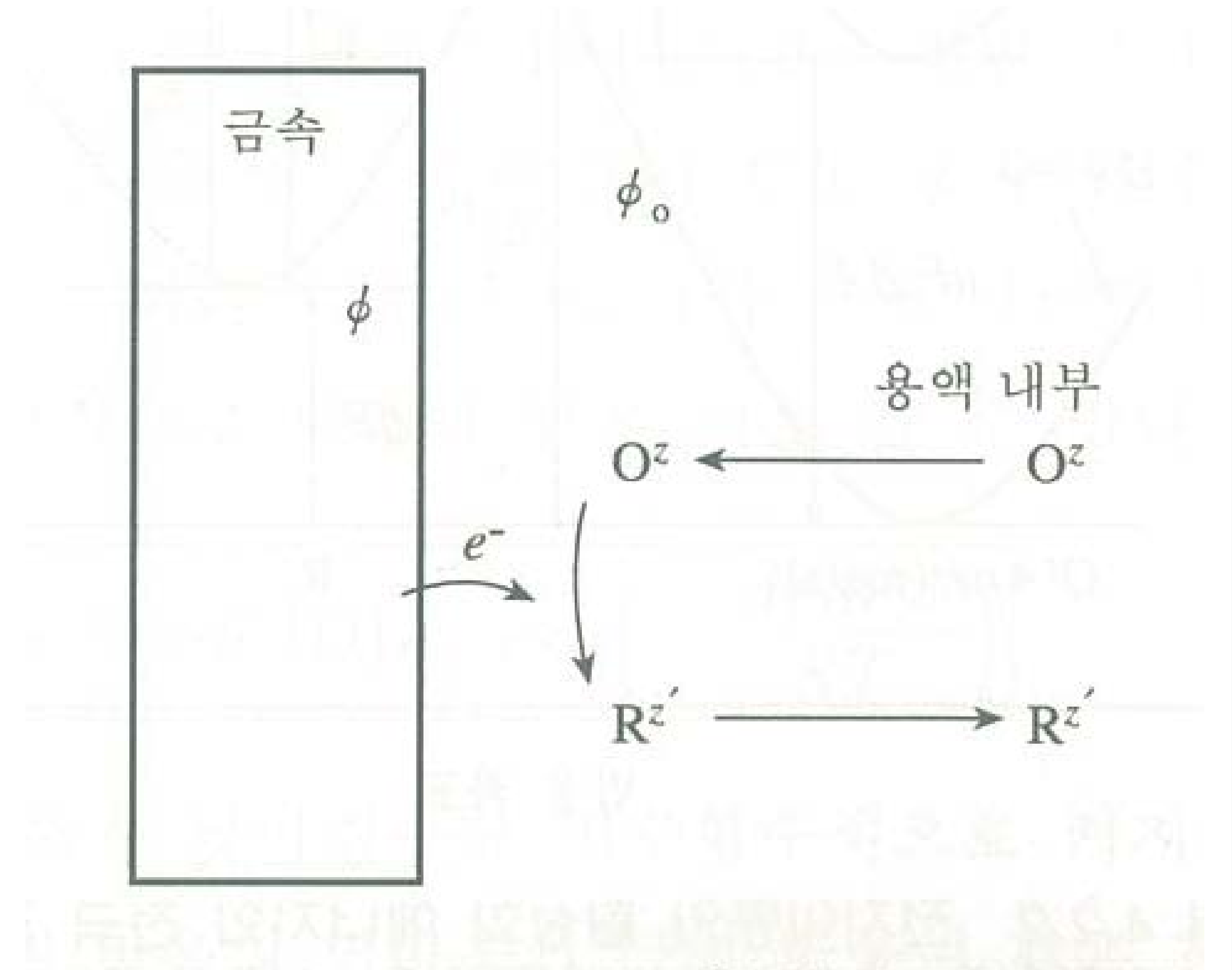


그림 4.2.1 전극면에서 일어나는 전자전달

4.2 전극반응속도와 활성화 과전위

- 전극반응속도
  - $k_c = k_c^{\circ\circ} e^{-\frac{\varepsilon_c^{\dagger o} + \alpha_c nF(\phi - \phi_O)}{RT}}$
  - $k_c = k_c^{\circ\prime} e^{-\frac{\alpha_c nF(\phi - \phi_O)}{RT}}$
  - $i_c = nF[O]k_c^{\circ\prime} e^{-\frac{\alpha_c nF(\phi - \phi_O) + zF\phi_O}{RT}}$
  - $i_c = nF[O]k_c^{\circ\prime} e^{-\frac{\alpha_c nF\phi}{RT}} e^{\frac{(\alpha_c n - z)\, zF\phi_O}{RT}}$
  - $i_c = nF[O]k_c^{\circ\prime} e^{-\frac{\alpha_c nF\phi}{RT}} g$
    - $g = e^{\frac{(\alpha_c n - z)\, zF\phi_O}{RT}}$
  - $\boldsymbol{i_c = nF[O]k_c^{\circ} e^{-\frac{\alpha_c nF\phi}{RT}}}$

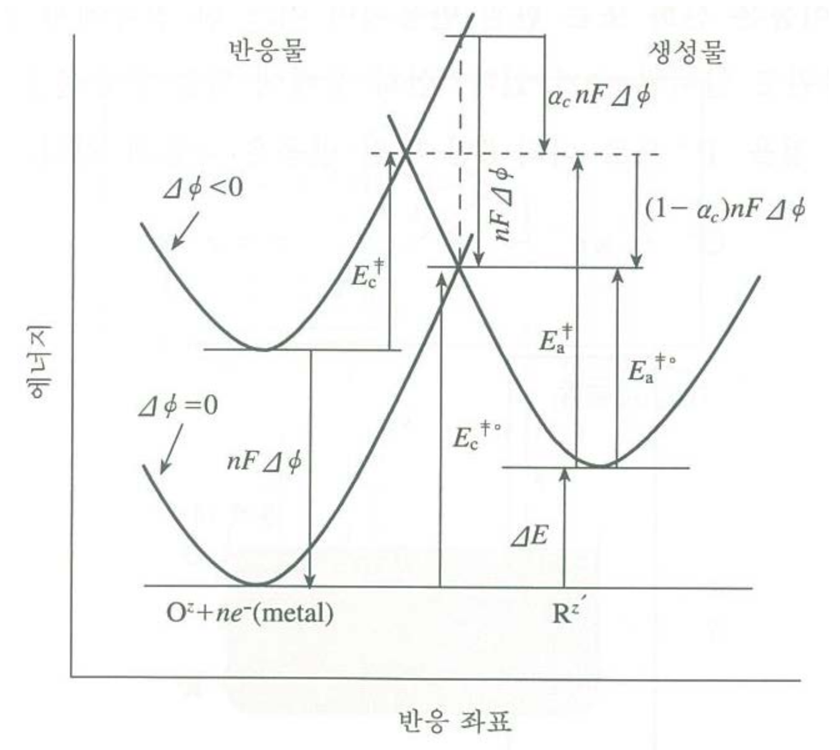


그림 4.2.2 전자이동의 활성화 에너지와 전극 전위

4.2 전극반응속도와 활성화 과전위

- 전극반응속도
  - $R^{z'} \rightarrow O^{z} + ne^{-}$ ： $z' = z - n$
  - $\varepsilon_a^{\ddagger} = \varepsilon_a^{\ddagger o} - (1 - \alpha_c)nF(\phi - \phi_o) = \varepsilon_a^{\ddagger o} - \alpha_a nF(\phi - \phi_o)$
    - $\alpha_a = 1 - \alpha_c$
    - $i_a = nF\, k_a[R]_e$ ：$k_a = k_a^{\circ\circ} e^{-\frac{\varepsilon_a^{\ddagger}}{RT}}$
    - $\varepsilon_a^{\ddagger}$: 활성화에너지, $k_a^{\circ\circ}$ 는 $\varepsilon_a^{\ddagger} = 0$일 때의 가상적 속도상수
  - $[R]_e = [R]e^{-\frac{z'F\phi_O}{RT}}$
  - $k_a = k_a^{\circ\prime} e^{\frac{\alpha_a nF\phi}{RT}} g$; $g = e^{\frac{(\alpha_C n - z)\, zF\phi_O}{RT}}$
  - $\boldsymbol{i_a = nF[R]k_a^{\circ} e^{\frac{\alpha_a nF\phi}{RT}}}$