

재료의 계면 및 내부에서 발생하는 기전력

박종욱
금성사중앙연구소

차례

- I. 서론
- II. Potential의 정의
- III. 계면 전압
- IV. 내부 전압
- V. 산소 센서
- VI. 결론

I. 서론

재료에서 발생하는 기전력은 크게 위치에 따라 계면 전압(Interfacial Potential)과 내부전압(In-Phase Potential)으로 나눌수 있다.

계면전압은 서로다른 두 재료가 접촉될때 두 재료의 계면에서 발생하는 전압이다. 예를들면 서로다른 두 금속을 접합하여 제조되는 thermocouple의 경우 계면에서 발생하는 전압의 온도에 따른 특성을 이용하여 온도를 측정하는데 사용한다. 또한 금속을 액체속에 넣으면 고체와 액체 사이의 계면에서 계면전압이 발생하게 된다. 이러한 계면 전압을 이용하여 액체 내의 성분을 분석하거나 물질의 합성에 사용하고있으며 또한 인위적으로 계면전압을 조절하여 금속의 부식방지에도 사용되고 있다.

내부전압은 재료내부에 전하를 띤 성분의 농도구배(gradient)가 존재할때 그에 따라 전압의 공간적인 구배가 발생하는 것을 말한다. 예를들면 자동차 배기가스의 산소농도를 측정하여 카브레타에 Feedback 시켜주는 산소 센서는 주로 Zirconia화합물($ZrO_2 - CaO$)를 사용하고 있는데 이는 Zirconia를 내부와 외부에 각각 다른 농도의 산소 가스에 노출시키므로서 Zirconia 내부에 산소 Vacancy농도의 구배를 만들어서 그에 따라 내부전압을 발생시켜 산소의 농도를 측정하는데 사용되고 있다. 이외에도 용액의 PH나 Na의 농도를 측정하는데 사용되는 $\beta-Al_2O_3$ 도 내부전압을 이용하여 측정하고 있다.

본문에서는 이러한 전압들의 열역학적인 해석과 이러한 원리의 화학성분분석용 센서의 이용에 대해 서술하겠다.

II. Potential의 정의

Gibbs에 비하면 자유에너지의 변화는 아래와 같이 표현된다.

$$dG = Vdp - SdT - \phi dq + HdM + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

G는 자유에너지, V는 부피, P는 압력, S는 엔트로피, T는

온도, Φ 는 potential, q 는 전하량, H 는 자기장의 세기, M 은 자화량, γ 는 표면에너지, A 는 표면적, μ_i 는 성분 i 의 화학에너지 준위, n_i 는 i 성분의 양을 나타낸다.

식(1)은 자유에너지의 변화를 압력, 온도, 전하량, 자화량, 표면적, 농도의 변화로 나타내고 있으므로 자유에너지는 압력, 온도, 전하량, 자화량, 표면적, 농도의 함수라고 말할수 있다. 따라서 식(1)로부터 시스템의 potential은 압력, 온도, 자화량, 표면적, 농도를 일정하게 유지시킨뒤 단위전하를 시스템에 첨가할때의 자유에너지의 증가로 나타낼수 있다. 즉

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q}\right)_{P,T,M,A,n_j} = -\phi \quad (2)$$

다른 말로 하면 단위전하를 무한대에서 측정하고자 하는 시스템까지 이동시킬때 소요되는 일의 양이 된다.

III. 계면 전압

서로다른 두 재료(I 과 II)가 접촉하고 있을때는 평형상태를 유지하기 위해서 미소량의 함유성분을 양쪽 재료에 첨가할때 양쪽 재료내에서의 자유에너지의 변화량이 같아야 한다.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_I = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{II} \quad (3)$$

압력, 온도, 자화량, 표면적이 변하지 않을때 단위 전하를 시스템내에 첨가할때의 자유에너지의 변화는 식(1)로부터

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,M,A,n_j+\epsilon_i} = \mu_i + z_i F \phi \quad (4)$$

가 된다. Z_i 는 원자가를 말하며 F 는 Faraday 상수를 말한다.

식(4)의 우변을 통상 전기화학 전위(Electrochemical Potential)이라고 하며 전하를 띤 성분을 함유한 시스템의 에너지척도로 사용된다. 따라서 식(4)의 전기화학전위가 양쪽 재료의 계면에서 같아야 하므로

$$(\mu_i + z_i F \phi)_I = (\mu_i + z_i F \phi)_{II} \quad (5)$$

가 된다.

식(5)를 재정리하면

$$\phi_{II} - \phi_I = -\frac{1}{z_i F} [(\mu_i)_{II} - (\mu_i)_I] \quad (6)$$

이 된다. 식(6)의 좌변은 계면에서 발생하는 두 재료의 potential차이 즉 계면전압으로서 두재료의 함유성분의 화학준위의 차이에 비례하는 값으로 나타난다. 예를들면 P_t 과 P_t -12%Rh을 접합시킨 Thermocouple의 경우 100%의 P_t 와 88%의 P_t 이 접촉하고 있을때 양쪽재료의 P_t 화학준위의 차이에 의해 계면 전압이 발생된다.

IV. 내부전압

계면에서 발생하는 전압외에 재료내부에 포함된 전하를 띤 성분의 농도구배나 전도 전하의 산란(scattering)이 일어날때 전압이 발생하게 된다. 전자를 내부전압이라고 하며 후자를 IR drop이라고 부른다. IR drop은 비평형적 현상이므로 본문에서는 내부전압만 취급하기로 한다.

내부전압은 기본적으로 단위 전하를 재료의 한쪽전극에서 다른쪽 전극까지 이동시킬때 소요되는 자유에너지의 변화로서 식(7)로 표현된다.

$$E = -\frac{dG}{dq} \quad (7)$$

단위 전하를 이동시킬때 재료내부의 농도 구배에 따라 각 위치에서의 전하의 transference number가 변하여 재료의 각각의 요소(element)에 전하의 양이 축적되거나 소모되게 된다. 이 전하의 양이 변함에 따라 각각의 요소에 자유에너지가 변하게 되며 이 자유에너지변화량의 총합이 내부전압에 기여하게 된다. 수식적으로는 전하, i 를 재료내부를 통해 이동시킬때 미소요소 x 와 $x+dx$ 사이에 축적되는 전하, i 의 양은

$$dn_i = -\frac{dt_i^* dq}{F dx} \cdot dx \quad (8)$$

로 나타내 진다. t_i 는 1F의 전하를 통과 시킬때 양극으로 이동된 성분 i 의 몰수에 해당되는 값이다.

따라서 온도와 압력이 일정하면 x 와 $x+dx$ 사이의 요소내에서의 자유에너지 증가는 아래와 같이 표현된다.

$$dG_{x,x+dx} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i = -\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) \left(\frac{dt_i^* dq}{F dx}\right) dx \quad (9)$$

전압을 측정할때 재료내부의 모든 요소들은 중성을 띠게 된다. 따라서 전하를 띤 성분의 화학전위를 항상

중성인 성분의 화학전위로 나타낼수 있다. 예를들면 재료가 양이온인 α 와 음이온인 β 로 구성되어 있다고 가정하자. 이때 중성인 $\alpha \beta$ 의 화학전위는

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{1}{z_\alpha} \left(\frac{\partial G}{\partial n_\alpha} \right) + \frac{1}{|z_\beta|} \frac{\partial G}{\partial n_\beta} \quad (10)$$

와 같이 표현된다. 둘이상의 성분을 포함하는 재료에서는 여러 화학 준위들이 서로 무관하게 존재 할수없다. 예를들어 4가지 성분을 포함하는 재료에서는 항상 주양이온, A와 주음이온, B를 선택할수 있다. 따라서 $\alpha \beta$ 쌍의 화학 전위는

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{1}{z_\alpha} \left(\frac{\partial G}{\partial n_\beta} \right) + \frac{1}{|z_\beta|} \left(\frac{\partial G}{\partial n_\beta} \right) = \mu_{\alpha,\beta} + \mu_{\lambda,\beta} - \mu_{\lambda,\alpha} \quad (11)$$

로 나타낼수 있다. 또한 양이온과 전자쌍을 묶어서 중성의 α 의 화학준위는

$$\mu_{\alpha,e} = \mu_{\alpha i} = \frac{1}{z_\alpha} \frac{\partial G}{\partial n_\alpha} + \frac{\partial G}{\partial n_e} \quad (12)$$

로 나타내어 진다.

결론적으로 재료내의 x 와 $x+dx$ 의 요소사이에서 발생하는 전압은 식(9)를 식(11)에 대입하여 표현된다.

$$E_{x,x+dx} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \left(\frac{dt_i^*}{dx} \right) \left(\frac{dx}{F} \right) \quad (13)$$

따라서 재료 전체의 전압은 식(13)을 양 전극사이에서 적분한 값이 된다.

$$E_{total} = \int E_{x,x+dx} dx \quad (14)$$

일반적인 다성분으로 구성된 재료내에서 각 원소의 농도 구배에서 기인되는 내부전압은 식(13)으로부터 다음과 같은 일반식으로 표현할수 있다.

$$E = \frac{1}{F} \int \left[- \sum_\alpha \left(\frac{\partial G}{\partial n_\alpha} - \frac{\partial G}{\partial n_\lambda} \right) \frac{dt_\alpha}{dx} + \sum_\beta \left(\frac{\partial G}{\partial n_\lambda} + \frac{\partial G}{\partial n_\beta} \right) \frac{dt_\beta}{dx} - \sum_\gamma \left(\frac{\partial G}{\partial n_\gamma} \right) \frac{dt_\gamma}{dx} \right] dx \quad (15)$$

식(15)에서 나타난것과 같이 내부전압이 재료내부성분의 화학전위의 차로 나타내어 있다.

화학 전위 개념대신 Onsager 관계식을 이용한 비가역 열역학(Irreversible Thermodynamics)로 부터도 얻을

수 있다. 즉 i 성분에 의한 전기전도 Flux, J_i 는

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (16)$$

로 표현되며 L_{ik} 는 일반적인 힘 X_k 의 상수에 해당된다. X_k 는 재료내부의 전기화학 전위의 구배에서 기인하므로

$$X_k = - \frac{d\mu_k}{dx} - z_k F \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (17)$$

로 표현된다. 식(17)을 식(16)에 대입하면

$$F \sum_i z_i J_i = - \sum_i \sum_k L_{ik} z_i F \left(\frac{du_k}{dx} \right) - \sum_i \sum_k L_{ik} z_i z_k F^2 \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (18)$$

이 되며 평형상태에서는 모든 물질의 이동이 없으므로

$$\sum_i J_i = 0 \quad (19)$$

이 된다. 따라서 식(19)에 따라 식(18)을 정리하면

$$\frac{d\phi}{dx} = - \frac{1}{F} \frac{\sum_i \sum_k L_{ik} z_i \left(\frac{du_k}{dx} \right)}{\sum_i \sum_k L_{ik} z_i z_k} \quad (20)$$

가 된다. Onsager식에 의하면 $L_{ik} = L_{ki}$ 이므로

$$\frac{d\phi}{dx} = - \frac{1}{F} \cdot \frac{\sum_i \sum_k L_{ik} z_k \left(\frac{du_i}{dx} \right)}{\sum_i \sum_k L_{ik} z_i z_k} \quad (21)$$

transference number t_i^* 는

$$t_i^* = \frac{J_i}{\sum_i z_i J_i} \quad (22)$$

로 표시되므로 식(21)은

$$\frac{d\phi}{dx} = - \frac{1}{F} \sum_i t_i^* \left(\frac{d\mu_i}{dx} \right) \quad (23)$$

과 같이 표현되며 기본적으로 식(23)은 식(13)과 같은 식이되어 화학전위 개념이나 irreversible thermodynamics 나 같은 결과를 얻게된다.

V. 산소 센서: Partially Stabilized Zirconia

가스중의 산소의 농도를 측정하는데 사용되는 센서는 튜브형태의 Zirconia 화합물로서 튜브의 안쪽과 바깥쪽에 Pt페인트를 칠한 후 내부에는 공기에 노출시켜서 기준전극으로 사용하고 외부를 측정가스에 노출시키면서 양 pt페인트전극사이의 전압을 측정하여 사용한다. 이러한 Zirconia는 산소이온, O²⁻와 전자의 이동도가 크며 Zr⁴⁺이온의 이동은 무시할 정도로 작다. 따라서 Zirconia 내부의 전압은 식(15)에 산소이온과 전자를 대입하여

$$E = -\frac{1}{F} \int_{Pt1}^{Pt2} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial n_{O^{2-}}} \right) \frac{dt_{O^{2-}}}{dx} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_e} \right) \frac{dt_e}{dx} \right\} dx \quad (24)$$

과 같이 표현된다. 산소이온과 전자만이 Zirconia 내부에서 전도도에 기여하므로 t_{O²⁻}+t_e=1 이 되어 식(24)는 다음과 같이 표현된다.

$$E = -\frac{1}{F} \int_{Pt1}^{Pt2} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial n_{O^{2-}}} \right) - \left(\frac{\partial G}{\partial n_e} \right) \right\} \frac{dt_{O^{2-}}}{dx} \quad (25)$$

식(12)에 의하면

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{O^{2-}}} \right) - \left(\frac{\partial G}{\partial n_e} \right) = \frac{1}{2} \mu_0 \quad (26)$$

이므로 식(25)는 식(26)으로 간단히 표현된다.

$$E = -\frac{1}{2F} \int_{Pt1}^{Pt2} \mu_0 \left(\frac{dt_{O^{2-}}}{dx} \right) dx \quad (27)$$

양 pt 전극에서 t_{O²⁻}는 없으므로 식(27)을 부분적분하면

$$E = -\frac{1}{2F} \int_{Pt1}^{Pt2} t_{O^{2-}} d\mu_0 \quad (28)$$

가 된다. Zirconia 내부에서 t_{O²⁻}=1 이므로 식(28)은 결과적으로

$$E = -\frac{1}{2F} \int_{Pt1}^{Pt2} d\mu_0 = -\frac{1}{2F} [(\mu_0)_{Pt1} - (\mu_0)_{Pt2}] \quad (29)$$

혹은

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(Pt1)}{P_{O_2}(Pt2)} \quad (30)$$

로 표시되며 P_{O₂}(Pt2)가 공기중에서는 0.21 atm에 해당되어 식(30)으로 부터 양 pt전극간의 전압을 측정하면 Pt1 과접해있는 가스내의 산소의 분압(partial pressure)을 측정할수 있다.

VI. 결 론

일반적으로 가스나 액체의 성분을 측정하는데 있어 센서재료의 전도도 변화나 기전력의 변화를 이용한다. 본문에서 기술한 이론은 기전력의 변화를 이용한 센서에 적용되며 특히 센서재료의 설계나 감지전극 및 기준전극 선택의 이론적인 바탕이 된다.

예로 산소센서의 기전력이 발생되는 Mechanism이 화학전위를 이용한 열역학적인 해석으로 계산하여 같은 결과를 얻었다.

참 고 문 헌

- 1) 박 종욱, 박사학위 논문(1985) The Ohio State Univ.
- 2) F. G. Cottrell, Z. phys. Chem., 42,(1903), 385
- 3) C. Wagner, in Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Ed. P. Delahay, 4, (1966),1