

ELECTROCHEMISTRY

A Way to Future Energy

전기화학

미래 에너지로 가는 길

| 이충균 지음 |

머리말

전기화학!

일반적으로 전기화학은 배우기도 어렵고, 가르치기도 어려운 학문 주제의 하나로 인식된다. 대학 학부의 기초 과정에서 학생들이 접하는 전기화학은 비교적 이해가 쉬운 Nernst 식과 Coulomb 법칙이다. 반면 전류가 흐르는 전지를 다루는 전공 수준의 전기화학은 복잡한 전류-전압 관계로 표현되며, 그 관계를 이해하기 위해서는 다학제 지식이 필요하다. 구체적으로 화학 반응성과 반응 속도론의 화학, 에너지 및 전기의 물리학 그리고 물질 전달 과정과 유체 역학의 화학 공학과 재료 과학이 그 범주에 속한다. 또한 전극 표면에서 일어나는 여러 현상의 상호 관계는 수학 함수로 표현된다. 따라서 전공 수준의 전기화학을 이해하기 위해서는 Nernst 식과 Coulomb 법칙에서 출발하여 다학제 현상이 연계되는 수학 함수를 이해해야 한다. 수학으로 표현되는 이론을 도구로 현실의 전류와 전압의 관계를 이해하고, 주어진 응용 목적에 맞도록 전지를 화학적으로 조절하는 능력을 갖추는 것이 전기화학을 배우는 궁극적 목표이다.

이러한 목적을 효율적으로 달성하기 위해서는 전기화학 전공자를 위한 적절한 수준의 전기화학 교재가 필요하다. 특히 미래 에너지와 관련하여 전기화학이 부상하는 현재의 상황에서 전공 수준의 전기화학 교재를 찾기 쉽지 않다. 수학적 표현이 지나치게 많은 정량적 교재는 학생들이 이해하기 어렵고, 수학적 표현이 제한된 정성적 교재는 전기화학을 피상적으로 이해하게 한다. 이러한 점을 고려하여 학생들이 도전할 수 있는 수준이면서 심도 있게 전기화학을 다루는 교재를 집필하게 되었다.

교재 집필에 있어서 전기화학의 다양한 현상을 표현하는 수학 함수와 그 함수를 모사(simulation)한 시각 자료의 제시를 기본 방향으로 정하였다. 수학 함수의 유도를 위하여 설정하는 조건은 일반적으로 실험에서 지켜져야 하는 조건이므로, 학생들이 이해할 수 있도록 수학적 조건의 물리적 의미를 설명하였다. 조건에서 출발하는 함수의 유도 과정은 전기화학과 무관한 수학적 절차이므로 생략하였으며, 최종 함수를 제시하였다. 최종 함수를 읽을 수 있는 능력은 그 함수가 표현하는 전기화학적 거동의 이해와 같다. 이를 위하여 함수에 포함된 다양한 변수의 변화에 따른 전기화학적 거동을 제시하여, 함수를 읽고 이해할 수 있도록 하였다.

이 책이 다루는 전기화학을 크게 세 부분의 범위로 구분할 수 있다. 전기화학의 기본 개념인 전지의 구성 요소(제1장), 용액(제2장), 전위차(제3장), 과전압(제4장), 전하 전달(제5장), 물질 전달(제6장)과 전기화학 이중층(제7장)을 책의 전반부에서 다루었다. 기본 개념을 바탕으로 하는 전기화학의 기본적인 연구 기술인 순환 전류-전압법(제8장), 전기화학 분석법(제9장)과 임피던스법(제10장)을 이어서 소개하였다. 후반부에서 에너지와 관련된 응용 전기화학을 배터리(제11장), 촉매론을 포함한 연료전지(제12장)와 반도체 전기화학 및 광촉매(제13장)를 설명하였다. 부식과 같은 전기화학의 다른 분야를 제시하지 않았지만, 전기화학의 기본 개념과 연구 도구를 이해한다면 어렵지 않게 접근할 수 있을 것으로 생각한다.

집필 과정에서 다음의 기존 전기화학 문헌을 참고하였다.

1. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, 2nd Ed., 2001, Wiley.
2. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, 3rd Ed., 2022, Wiley.
3. J. O'M. Bockris, A.K.N Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 1 and 2, 1970, Plenum.
4. J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, Surface Electrochemistry, 1993, Plenum Press.
5. C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, Electrochemistry, 2007, Wiley.
6. K. Oldham, J. Myland, A. Bond, Electrochemical Science and Technology, 2012, Wiley.
7. A. Wieckowski(Ed.), Interfacial Electrochemistry, 1999, Marcel Dekker.
8. M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2nd Ed. 2017, Wiley.
9. J.K. Park, Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries, 2012, Wiley. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, 2nd Ed., 2001, Wiley.

지은이로서 두려운 점은 세심한 주의를 했음에도 불구하고 혹시나 있을 학문적 오류입니다. 이 책으로 전기화학을 강의하시는 분과 공부하시는 분의 지적과 의견을 감사한 마음으로 받겠습니다.

끝으로 집필 과정에서 원고를 검토해 주신 충남대학교 류호열 박사와 손영구 교수, 경일대 박진남 교수와 LG에너지솔루션 김태곤 박사에게 깊은 감사를 드립니다. 또한 원고를 꼼꼼히 검토한 충남대학교 화학과 황선영과 윤가은 대학원생에게도 고마운 마음을 전달합니다. 이 책이 출판될 수 있도록 도와주신 사이플러스 박종성 대표님과 편집부에게 깊은 감사를 포함합니다.

2023년 성탄 무렵에
이충균 적음

차례

머리말 ▶ 3

제 0 장

전기화학을 들어가면서 ▶ 11

제 1 부

기본 개념 ▶ 15

제 1 장

전기화학의 전지 ▶ 17

1.1 전지 ▶ 17

1.2 화학과 전기의 만남: 전기화학 ▶ 20

1.3 전기화학 전지 ▶ 22

1.4 전극 평형 상태에 있는 전지 ▶ 25

1.5 비평형 상태에 있는 전지 ▶ 28

1.6 전기화학 연구의 목표 ▶ 31

연습 문제 ▶ 31

제 2 장

전지 전해질과 이온 이동 ▶ 33

2.1 이온-용매 상호 작용: Born 모델 ▶ 33

2.2 이온-이온 상호 작용: Debye-Hückel 모델과 활동도 ▶ 36

2.3 이온의 이동 ▶ 41

- 2.4 이온의 확산 ▶ 44
- 2.5 이온의 전기장 이동 ▶ 46
- 2.6 전기화학 퍼텐셜, 운반율과 접촉 전위 ▶ 52
- 부록 ▶ 57
- 연습 문제 ▶ 61

제3장

전기화학 전지의 전위차 측정 ▶ 63

- 3.1 환원 전위 측정을 위한 전지 ▶ 63
- 3.2 농도와 전지 전압 ▶ 64
- 3.3 Nernst 식의 응용 ▶ 67
- 3.4 지시 전극의 유형 ▶ 71
- 3.5 기준 전극 ▶ 72
- 3.6 이온 선택성 전극 ▶ 76
- 연습 문제 ▶ 81

제4장

전류가 흐르는 전지와 과전압 ▶ 83

- 4.1 Faraday 법칙 ▶ 83
- 4.2 전류가 흐르는 전지의 전압 ▶ 84
- 4.3 분극 곡선 ▶ 89
- 4.4 전하 전달 과정의 과전압 ▶ 93
- 4.5 물질 전달 과정의 과전압 ▶ 95
- 4.6 전하 전달 과전압과 물질 전달 과전압 ▶ 96
- 4.7 물의 전기 분해와 분극 곡선 ▶ 98
- 4.8 2-전극 시스템과 3-전극 시스템 ▶ 100
- 연습 문제 ▶ 104

제5장

전기화학 반응의 속도 ▶ 107

5.1 화학 반응 속도와 활성화 에너지 ▶ 107

5.2 Butler-Volmer 식의 유도 ▶ 111

5.3 Butler-Volmer 식의 해석 ▶ 114

5.4 i - η 곡선 ▶ 115

5.5 η 의 크기에 따른 i - η 곡선 ▶ 118

5.6 다전자 다단계 전하 전달 반응 ▶ 122

5.7 다양한 전기화학 반응계의 전하 전달 속도 ▶ 124

부록 ▶ 127

연습 문제 ▶ 128

제6장

확산과 추출 전류-전압 곡선 ▶ 131

6.1 i - E 곡선의 일반적 표현 ▶ 131

6.2 추출 전류-전압 곡선을 얻는 방법 ▶ 133

6.3 평면 전극에서의 추출 전류-전압 곡선 ▶ 135

6.4 구형 전극에서의 확산 ▶ 142

6.5 미세 전극에서의 확산 ▶ 144

6.6 회전 디스크 전극 ▶ 147

6.7 i - E 곡선과 시간 t ▶ 153

연습 문제 ▶ 154

제7장

전기화학 이중층과 흡착 ▶ 155

7.1 전기 모세관과 커패시턴스 ▶ 155

7.2 전기화학 이중층 ▶ 157

7.3 전극에 흐르는 두 종류의 전류 ▶ 167

7.4 흡착 현상 ▶ 169

7.5 전기화학 이중층과 전하 전달 과정 ▶ 173

7.6 확산층과 이온 분산층 ▶ 177

연습 문제 ▶ 177

제 2부

전기화학 연구 기술 ▶ 181

제 8장

전위 주사 전류-전압 곡선 ▶ 183

8.1 전위 계단 실험과 선형 전위 주사 실험 ▶ 183

8.2 가역 반응의 선형 전위 주사 i-E 곡선 ▶ 185

8.3 비가역 · 준가역 반응의 선형 전위 주사 i-E 곡선 ▶ 191

8.4 순환 전위 주사 i-E 곡선 ▶ 196

8.5 순환 전위 주사 i-E 곡선에 영향을 미치는 전해질 ▶ 201

8.6 다양한 확산 모델의 순환 전위 주사 i-E 곡선 ▶ 203

8.7 균일 반응과 연계된 불균일 반응의 순환 전위 주사 i-E 곡선 ▶ 209

8.8 i-E 곡선을 이해하는 관점 ▶ 220

8.9 Pt와 Au의 순환 전위 주사 i-E 곡선 ▶ 221

연습 문제 ▶ 228

제 9장

전기분석화학 ▶ 231

9.1 전기분석화학의 방법들 ▶ 231

9.2 전량 전해와 전기화학 무게 분석법 ▶ 233

9.3 전하량 적정법 ▶ 237

9.4 전위차법과 전류법의 응용 예 ▶ 243

9.5 선형 전류-전압법과 펄스 전류-전압법 ▶ 247

9.6 펄스 전류-전압법의 예 ▶ 254

연습 문제 ▶ 257

제 10 장

전기화학 임피던스 스펙트럼 ▶ 259

10.1 직류 RC 직렬 회로 ▶ 259

10.2 교류 RC 직렬 회로 ▶ 261

10.3 교류 RC 병렬 회로 ▶ 267

10.4 전극의 임피던스 ▶ 269

10.5 전극의 임피던스 스펙트럼 ▶ 274

10.6 전기화학과 등가회로 ▶ 277

10.7 전기화학 임피던스 실험 ▶ 287

연습 문제 ▶ 289

제 3 부

미래 에너지 ▶ 291

제 11 장

에너지 저장 장치: 배터리 ▶ 293

11.1 배터리의 구성 요소 ▶ 293

11.2 배터리 성능 평가 ▶ 296

11.3 납 배터리 ▶ 298

11.4 다양한 2차 배터리 ▶ 303

11.5 Li 이온 배터리 ▶ 306

11.6 미래의 2차 배터리 ▶ 320

11.7 초고용량 커패시터 ▶ 323

11.8 Ragone 플롯 ▶ 326

연습 문제 ▶ 327

제 12 장

연료 전지와 전기화학 촉매론 ▶ 329

- 12.1 연료 전지 개요 ▶ 329
 - 12.2 PEM 연료 전지 ▶ 331
 - 12.3 다른 형태의 연료 전지 ▶ 335
 - 12.4 수소 생산: 물의 전기분해 ▶ 340
 - 12.5 촉매의 원리 ▶ 341
 - 12.6 전기화학 촉매 활성의 정량적 표현 ▶ 344
 - 12.7 Sabatier 원리 ▶ 345
 - 12.8 d 밴드 이론 ▶ 350
 - 12.9 HER 반응과 OER 반응 ▶ 353
 - 12.11 전기화학 촉매 성능의 향상 ▶ 361
- 연습 문제 ▶ 362

제 13 장

반도체 전극의 광전기화학과 광촉매 ▶ 365

- 13.1 고체의 전기 전도성 ▶ 365
 - 13.2 반도체 ▶ 367
 - 13.3 반도체 전극 ▶ 369
 - 13.4 반도체 전극의 전위 제어와 전기화학 ▶ 372
 - 13.5 반도체 전극의 광전기화학 ▶ 376
 - 13.6 반도체 전지의 형태 ▶ 381
 - 13.7 나노결정 반도체 ▶ 384
 - 13.8 광촉매: 물 분해와 CO₂ 환원 ▶ 385
- 부록 ▶ 390
- 연습 문제 ▶ 393
- 찾아보기 ▶ 395

제 0 장

전기화학을 들어가면서

전기화학은 다양한 분야의 지식이 융합된 학문 분야이다. 전기화학을 이해하기 위해서는 무관해 보이는 많은 분야의 기초 지식이 필요하며, 특히 수학적 표현이 많은 전기화학 이론은 매우 난해하다는 인상을 주기에 충분하다. 이러한 전기화학 이론과 응용을 본격적으로 소개하기 전에 전기화학을 전반적으로 살펴보고자 한다.

▶ 현실 세계의 관찰과 형이상학 세계의 이론

자연 과학뿐만 아니라 사회 과학에도 적용되는 과학적 방법을 그림 0.1이 도시한다. **현실 세계** (physical world)에서 벌어지는 일을 **관찰**이라고 한다면, 그 관찰을 해석하려는 노력이 **과학** (science)이다. 과학의 궁극적 목표는 눈에 보이는 현실 세계 뒤에 보이지 않는 **형이상학 세계** (meta-physical world)를 구축하는 것이다. 대표적인 예가 기체 방정식이다. 관찰한 Boyle, Charles, Gay-Lussac과 Avogadro 법칙은 실험적 기체 방정식($PV = nRT$)으로 요약된다. 한편 이상 기체 운동론의 이론적 기체 방정식은 실험적 기체 방정식과 같다. 관찰된 기체 방정식은 현실 세계에 속하고, 기체 운동론에서 유도된 기체 방정식은 형이상학 세계에 속한다. 그 둘이 같으므로 기체 운동론이라는 형이상학 세계에서 기체 방정식이라는 현실 세계를 해석했다고 할 수 있

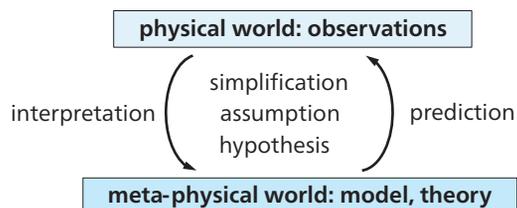


그림 0.1 ▶ 관찰의 현실 세계와 모델 및 이론의 형이상학 세계.

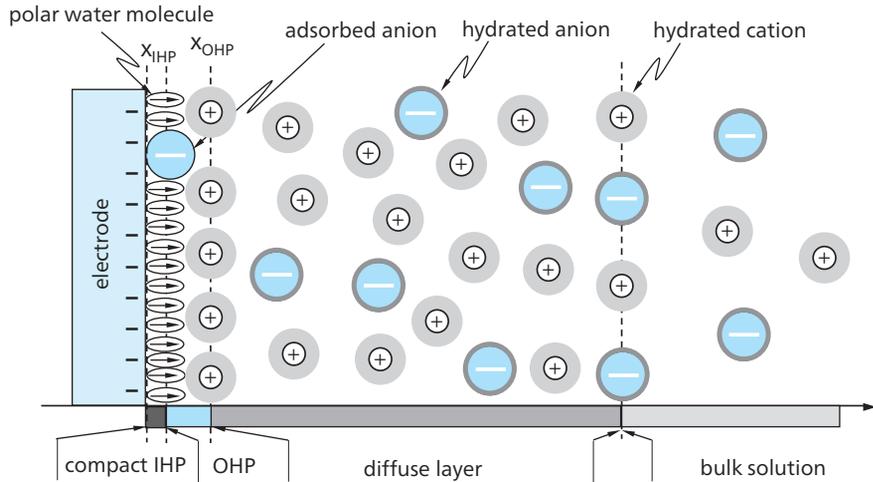


그림 0.2 ▶ 전기화학 이중층 모델.

다. 그러나 모델로 사용한 이상 기체는 기체 입자의 부피와 그들의 상호 작용이라는 관점에서 현실 세계의 기체와 다르다. 그럼에도 불구하고 $PV = nRT$ 의 이상 기체 방정식은 실제 기체의 거동 예측에 매우 유용하다. 좀 더 정교한 해석과 예측이 필요한 경우, 현실 세계 기체의 비이상성을 고려한 van Der Waals 식을 사용한다. 그러므로 과학은 관찰한 현실 세계를 모델과 그 모델로부터 현실 세계에서 나타날 수 있는 거동을 유추하는 이론의 형이상학 세계로 표현하는 일이다.

형이상학 화학 세계의 모델은 거시적 현실 세계를 시각적으로 원자/분자의 미시적 수준에서 표현한다. 이상 기체 운동론에서 무질서하게 운동하는 기체 입자의 가시적 표현은 보이지 않는 그러나 운동하는 실제 기체 입자를 상상하기에 충분하다. 그림 0.2는 전극과 전해질 수용액의 계면을 미시적 수준에서 표현한 전기화학 이중층 모델이며, 이 모델로부터 많은 거시적 성질을 추론할 수 있다. 추론된 거동을 실험에서 관찰하여 모델을 검증하고, 검증된 모델을 활용하여 새로운 예측을 할 수 있다. 그러므로 모델을 이해하고, 모델로부터 거시적 성질을 유추할 수 있는 능력은 매우 중요하다. 하지만 모델은 현실 세계를 쉽게 이해하기 위하여 현실 세계를 단순화하거나 유추 과정에서 조건을 가정하므로 현실 세계와 정확히 일치하지 않는 경우가 많다. 따라서 단순화된 모델과 추론 과정의 가정에 관한 충분한 이해가 동반되어야 한다. “Theory guides; experiment decides.”(N. Schoorl)라는 말을 되새겨 볼 필요가 있다.

과학에서 해당 분야의 모델과 이론의 이해는 필요하다. 모델과 이론이 없으면 현실 세계의 관찰을 이해할 수 없으므로 발생하는 현상을 이해할 수 없다. 예를 들면 어떤 문제가 발생했을 때, 목적과 일치하지 않는 현상을 이해할 수 없으므로 원인을 찾아 해결할 수 없다. 한편 모델과 이론이 없으면 예측을 할 수 없다. 그러므로 어떤 목적을 이루고자 할 때, 원하는 방향으로 가는 이성적 예측을 할 수 없게 되고, 많은 시도와 실패(trial and error)를 반복하게 되어 목적을 달성할 확률은 낮아진다(안개 속에서 나침반 없이 남쪽으로 가고자 하는 상황을 상상해 보라).

▶ 전기화학의 형이상학 세계

그림 0.3은 전기화학의 지도이다. 전기화학은 두 개의 전극과 전해질로 구성되는 전기화학 전지부터 시작한다. 두 전극의 평형 상태가 전기화학 반응의 진행 여부를 결정한다. 전지에서 관찰할 수

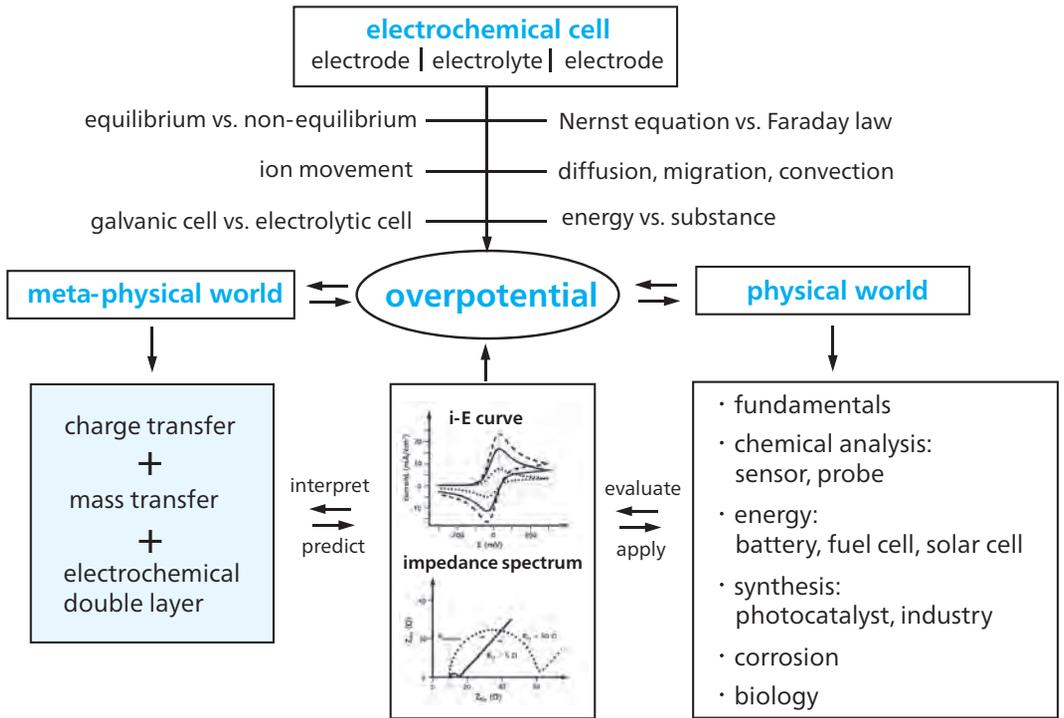


그림 0.3 전기화학의 지도.

있는 물리량은 Nernst 식과 Faraday 법칙으로 각각 표현되는 전압과 전하이다. 전해질에서 이온은 확산, 전기장 이동과 대류로 구분되는 힘을 받아 이동한다. 전지를 운용하는 방식은 전기 에너지의 획득 또는 물질의 합성으로 구분되는 전지의 목적에 의존한다. 평형 상태, 이온 이동과 전지 운영 방식에서 나타나는 전지의 특성은 **과전압(overpotential)**이라는 전기화학의 독특한 용어로 집약된다. 그러므로 현실 세계에서 거시적으로 나타나는 전지의 과전압이 전기화학의 가장 핵심적인 물리량이다.

과전압의 해석은 전기화학의 형이상학 세계에서 이루어진다. 전하 전달 과정, 물질 전달 과정과 전기화학 이중층으로 구성된 형이상학 세계(그림 0.3의 녹색 박스)의 모델에서 유추되는 거시적 현상을 이해할 때 과전압의 이해가 가능하다. 전기화학 모델로부터 거시적 거동을 유도하는 과정은 수학적 과정을 포함한다. 예를 들면 확산과 관련된 전류는 미분 방정식에서 유도된다. 확산 모델로부터 미분 방정식을 세우고, 그 해를 얻기 위하여 실험적 상황과 부합되는 조건을 가정한 후 미분 방정식의 해를 구해 확산 전류를 계산한다. 그러므로 확산 전류의 이해는 모델, 그 모델로부터 만들 수 있는 미분 방정식 그리고 조건(가정 포함)에 대한 이해를 바탕으로 한다. 미분 방정식의 해를 구하는 과정을 굳이 이해할 필요는 없다. 그러나 유도 과정의 시작과 끝을 반드시 가시적으로 이해해야 한다. 다시 말해 미분 방정식의 해에서 추론하는 가시적(그림으로 표현된) 거동을 정성적·정량적으로 이해하고 설명할 수 있어야 한다. 전기화학 형이상학 세계의 세 가지 모델이 복합적으로 작용하여 나타나는 예측된 거동은 그림 0.3이 예시하는 i-E 곡선과 임피던스 스펙트럼으로 나타난다. 그러므로 추론된 거동을 보는(see) 것이 아니라 읽을(read) 수 있어야 한다. 추론된 거동을 읽을 수 있을 때 전기화학의 형이상학 세계가 형성되었다고 할 수 있다.

앞에서 설명한 과정은 이론을 이용하여 일반적으로 ‘실험 결과’라고 하는 거동을 예측하는 과정이다. 그러나 현실 세계의 전지를 경험하는 실험은 전지의 암호화된 정보를 제공한다. 관찰된 정보(과전압) 속 암호를 이론이라는 눈으로 해독하여 실제 전지를 이해할 수 있다. 만약 이론이라는 형이상학 세계가 없다면 실험 결과를 해석할 수 없고, 실험 대상을 결코 이해할 수 없다.

기초 및 응용 과학 분야에서 매우 중요한 전기화학의 현실 세계를 이야기해 보자. 기초 전기화학은 전기화학의 형이상학 세계를 목적으로 하며, 분석화학 분야는 소형화가 가능한 전지의 특성을 정성분석과 정량분석을 위한 분석기기, 센서와 탐침에 활용한다. 부상하는 에너지 분야의 배터리, 연료 전지와 광전지의 근본이 전기화학이다. 전기화학을 이용한 금속 전해제련, 해수 전해와 전해정제의 역사는 매우 길며, 에너지 및 환경과 관련하여 물 분해와 CO₂ 환원을 위한 광촉매의 중요성도 깊이 인식되고 있다. 부식도 전기화학 범주에 속한다. 생체 내의 신호 전달에서 전기화학의 이해는 필수적이다. 목적과 방법이 다양해 보이지만, 공통점은 전기화학이라는 형이상학 세계이다. 이런 분야에서 전지 과전압 측정·평가는 i-E 곡선과 임피던스 스펙트럼과 같은 거시적 거동에 기반하고 전기화학 이론이 과전압 조절 행위를 결정하는 근거이다. 예를 들면 배터리의 i-E 곡선인 충전·방전 곡선을 관찰하고, 더 성능이 우수한 배터리를 만들기 위하여 전지 재료와 제조 공정을 조정한다. 물론 전지 재료와 제조 공정의 형이상학 세계가 과전압 조정의 길잡이이므로 전기화학뿐만 아니라 해당 분야의 지식과 이론이 필요하다. 결론적으로 현실 세계 전지의 과전압 측정·평가와 전지의 구성 요소 조절을 통한 과전압 조절을 반복하여 응용 목적에 접근하는 방법이 모든 전기화학 응용에 적용된다.

전기화학의 형이상학 세계는 100년이 넘는 시간 동안 과학자들이 축적한 결과물이다. 앞으로 소개할 형이상학의 세계로 들어가면, 전기화학을 이해하고 이용할 수 있다. G.N. Lewis와 M. Randall이 1923년에 출간한 책(*Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*)에서 한 말을 되새겨 볼 필요가 있다. “It is not the coal but the combustion of coal which causes a steam engine to operate.”



제 1부

기본 개념

Electrochemistry: A Way to Future Energy

- 제1장 ▶ 전기화학의 전지
- 제2장 ▶ 전지 전해질과 이온 이동
- 제3장 ▶ 전기화학 전지의 전위차 측정
- 제4장 ▶ 전류가 흐르는 전지와 과전압
- 제5장 ▶ 전기화학 반응의 속도
- 제6장 ▶ 확산과 추출 전류-전압 곡선
- 제7장 ▶ 전기화학 이중층과 흡착

전기화학 미래 에너지로 가는 길

제 1 장

전기화학의 전지

차례 ▶

- 1.1 ▶ 전지
- 1.2 ▶ 화학과 전기의 만남: 전기화학
- 1.3 ▶ 전기화학 전지
- 1.4 ▶ 전극 평형 상태에 있는 전지
- 1.5 ▶ 비평형 상태에 있는 전지
- 1.6 ▶ 전기화학 연구의 목표

전기화학(electrochemistry)의 중심은 전기화학 전지(electrochemical cell)이다. 많은 사람이 많은 목적으로 다양한 형태의 전지를 사용하고 있다. 전지의 생김새와 성능은 매우 다양하지만, 작동 원리는 모두 같다. 이 장에서는 전기화학 전지의 기본 원리와 운영의 형태를 소개한다.

1.1 ▶ 전지

영어에서는 배터리(battery) 혹은 셀(cell), 한자로는 電池(전지)라고 하는 전기화학 반응 장치는 현대 문명을 지탱하는 매우 중요한 발명품의 하나이다. 많은 전자 기기, 특히 휴대할 수 있는 소형 기기의 화면에는 그림 1.1a와 같은 전지의 상징적 그림이 있으며, 그 모양은 실제로 사용되는 전지의 형태와는 상관없이 흔히 보는 건전지의 모양을 본뜬 것이다.

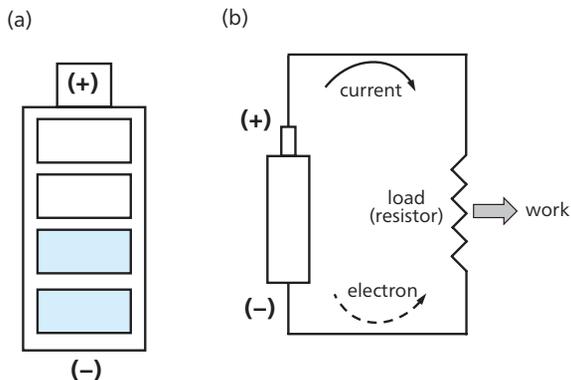


그림 1.1 ▶ (a) 전지를 상징하는 그림. (b) 전기적인 일을 하는 전지의 회로.

방전하는 전지가 일 또는 에너지를 방출하는 과정부터 시작하자. 그림 1.1b와 같이 회로를 연결하면 전류는 전지의 (+)극으로부터 전기 저항(resistance)으로 표시된 부하(load)를 거쳐 (-)극으로 흘러간다. 이 과정에서 우리는 전지에 연결된 부하의 종류(예: 손전등, 휴대폰, 손난로 등)에 따라 필요한 일 또는 에너지를 얻게 된다. 좀 더 구체적으로 **전하 운반체(charge carrier)**인 전자가 전위가 낮은 (-)극에서 나와 부하를 거쳐 전위가 높은 (+)극으로 이동하며, 부하가 전기 에너지를 목적하는 형태의 에너지(예: 손난로의 열에너지)로 변환한다.

참고 저항으로 표시된 부하

어떤 장치가 에너지원과 연결되어 일할 때, “에너지원에 부하가 걸린다”라고 한다. 다음의 글은 부하와 저항의 관계를 예로 설명한다.

“선풍기 날개가 연결된 모터에 전기를 공급하면, 선풍기 날개는 바람을 일으키는 일을 한다. 공기와 선풍기 날개의 마찰은 선풍기 날개 또는 모터가 돌아가지 못하게 하는 저항으로 작용한다. 원하는 바람의 세기가 커질수록 모터가 해야 하는 일, 즉 선풍기에 걸리는 부하가 증가하게 된다. 부하가 증가하면, 요구되는 부하를 충족하기 위하여 선풍기는 더 많은 전력을 소비한다.”

전지에서 일어나는 전기적 과정(그림 1.1b)을 물의 흐름을 이용하여 물레방아에서 일을 얻는 두 개의 연못에 비유할 수 있다(그림 1.2a). 물의 높이가 다른 두 개의 연못이 밸브와 물레방아가 설치된 파이프로 연결되어 있다. 연못 1의 수위가 연못 2의 수위보다 높으므로 물레방아를 중심으로 수압은 지점 1이 지점 2보다 높다. 만약 밸브가 닫혀 있으면 물의 흐름은 없지만, 밸브 양단의 수압 차이, 즉 지점 1과 지점 2의 수압 차이를 측정할 수 있다. 밸브를 열면 물은 연못 1에서 연못 2로 이동하면서 물레방아를 돌리게 되고 물레방아와 연결된 어떤 부하 장치를 이용하여 적절한 일을 얻을 수 있다. 이때 이동하는 물의 이동 속도, 즉 유동량(flux)에 따라 순간적으로 나오는 일의 양이 결정된다. 한편 물의 이동이 계속되는 동안, 연못 1의 수위는 감소하고 연못 2의 수위는 높아

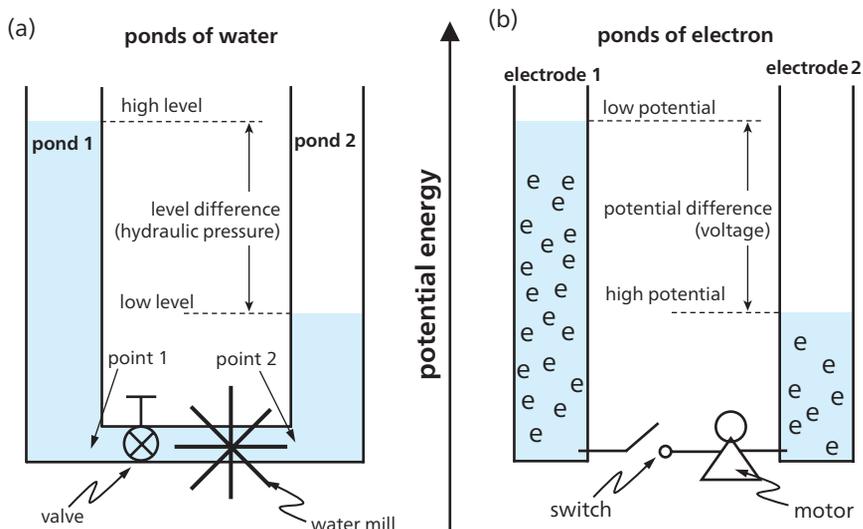


그림 1.2 (a) 물의 연못. (b) 전자의 연못.

지므로 두 연못의 수압 차이는 감소하고 순간적 일의 양도 감소한다. 두 연못의 수위가 같아지면 수압 차이는 없어지고 물레방아는 멈추게 된다. 이러한 과정을 에너지의 관점에서 표현하면 다음과 같다. 수위가 상대적으로 높은 연못 1의 물은 연못 2의 물보다 퍼텐셜 에너지(potential energy)가 높고, 퍼텐셜 에너지 차이는 수압의 차이로 나타난다. 밸브를 열면, 에너지 운반체인 물이 이동하여 에너지가 흐른다. 물의 퍼텐셜 에너지는 파이프 안에서 직선 운동 에너지(translational kinetic energy)로 바뀌고, 물레방아는 물의 직선 운동 에너지를 회전 운동 에너지(rotational kinetic energy)로 변환한다. 따라서 물레방아는 에너지 변환 장치이다. 물레방아가 순간적으로 변환하는 에너지의 양을 출력(power)이라고 하며, 그 출력 크기는 물의 유동량과 수압 차이가 결정한다. 이때 물레방아의 부하인 수력학적 저항(hydrodynamic resistance)이 유동량을 결정한다. 물레방아에서 얻을 수 있는 에너지 총량은 연못 1과 연못 2에 담겨 있는 물의 부피와 수압 차이에 의하여 결정된다.

그림 1.2b에 표현된 전자의 연못, 즉 전지(電池)에서는 그림 1.2a의 연못에서 물을 전자(electron)로 대체한 것이다. 여러 방법으로 하나의 물리적인 장소에 전자의 수를 많게 하고, 또 다른 물리적 장소에 전자의 수를 적게 할 수 있다. 그 방법의 하나가 전기화학이다. 앞으로 설명하게 될 전기화학을 이용하여 전극 1에 많은 전자가, 전극 2에는 적은 전자가 있게 만들면 두 전극 사이에는 전압 차이가 발생한다. 음전하의 전자가 많은 전극 1에서는 전자를 서로 밀어내려는 척력이 작용하므로 전자의 퍼텐셜 에너지는 높다. 반대로 전자가 적은 전극 2의 전자 퍼텐셜 에너지는 상대적으로 낮다. 그러므로 퍼텐셜 에너지의 관점에서 그림 1.2b의 전극 1과 전극 2가 그림 1.2a의 연못 1과 연못 2에 각각 상응한다. 두 전극에 존재하는 전자의 퍼텐셜 에너지 차이는 전위차(일반적으로 전압 voltage)로 표현된다. 물리에서 전자가 많은 전극을 “전극의 전위가 낮다.”라고 표현하며, 반대로 전자가 적은 전극을 “전극의 전위가 높다.”라고 표현한다. 따라서 전자는 전위가 낮은 전극에서 전위가 높은 전극으로 이동한다. 반면 양전하의 흐름인 전류는 전위가 높은 곳에서 전위가 낮은 곳으로 이동한다. 이 부분이 다소 혼란스럽게 느껴질 수 있다. 그러나 전자의 흐름을 추적하는 것이 전기화학의 이해에 도움이 되므로, 전자 이동의 관점에서 전기화학을 논의한다. 두 전극을 전자가 이동할 수 있는 전선으로 연결하면 퍼텐셜 에너지가 높은(혹은 전위가 낮은) 전극 1의 전자는 퍼텐셜 에너지가 낮은(또는 전위가 높은) 전극 2로 이동하려 한다. 이때 스위치가 전자의 이동을 허용하게 되며, 이동하는 전자의 유동량을 ‘전류(current)’라고 한다. 두 전극과 연결된 모터(motor)는 전자의 퍼텐셜 에너지(electrical potential energy)를 회전 운동 에너지로 바꾸는 에너지 변환 장치이다. 모터의 출력은 두 전극 사이의 전압과 부하 저항이 결정하는 전류의 곱이다. 그림 1.2b에서 얻을 수 있는 에너지의 총량은 전극 1과 전극 2에 있는 전자의 수(전하량)와 전위 차이에 의해 결정된다.

표 1.1 ▶ 그림 1.2에 도시한 물과 전자의 연못 에너지 변환 시스템의 물리적 성질

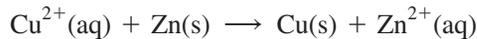
물리적 성질	물의 연못	전자의 연못	비고
에너지 운반체(양)	물(부피, m^3)	전자(전하량, C)	
에너지 차이(ΔE)	수압($Pa = Jm^{-3}$)	전압($V = JC^{-1}$)	에너지/매체 단위량
매체 이동 속도	유동량(m^3s^{-1})	전류($A = Cs^{-1}$)	매체 양/단위 시간
출력	power($W = Js^{-1}$)	power ($W = Js^{-1}$)	매체 이동 속도 $\times \Delta E$
에너지 총량	energy(J)	energy (J)	매체 총량 $\times \Delta E$

표 1.1은 같은 원리로 작동하는 에너지 전환 장치인 물의 연못과 전자의 연못(그림 1.2)의 상응하는 물리적 성질을 비교한다. 물과 전자는 모두 퍼텐셜 에너지를 담은 운반체이며, 적절한 에너지 변환 시스템을 활용하면 각 운반체가 담고 있는 퍼텐셜 에너지는 유용한 형태의 에너지로 변환된다. 따라서 많은 수의 전자가 있는 (-)극과 적은 수의 전자가 있는 (+)극이 공간적으로 분리된 전자의 두 연못(그림 1.2b), 즉 전지를 상징하는 그림이 그림 1.1a이다. 물론 (+)극과 (-)극은 하나의 전지 안에 공존하지만, 다른 수의 전자가 있는 두 전극의 공간적 분리를 이해하는 것이 전기화학이다.

1.2 화학과 전기의 만남: 전기화학

화학이와 전기가 만나는 전기화학을 이해하기 위해서는 화학의 반응성과 전극의 전위를 연결해야 한다.

물질의 화학 반응성은 상대 물질에 따라 변화할 수 있음을 그림 1.3이 예시한다. 1 M CuSO_4 용액에 금속 Zn가 담겨 있는 그림 1.3a는 용액 속 Cu^{2+} 이온이 금속 Zn의 표면에 석출(deposit)되는 반응과 금속 Zn가 Zn^{2+} 이온으로 용액 속으로 녹아들어 가는 반응, 즉 Cu^{2+} 이온의 환원 반응과 금속 Zn의 산화 반응을 예시한다. 이 과정에서 금속 Zn가 내어놓은 전자는 Cu^{2+} 이온으로 이동한다. 이를 화학식으로 표현하면 다음과 같다.



한편, 그림 1.3b는 1 M CuSO_4 용액에 담겨 있는 금속 Ag를 도시한다. 그림 1.3a의 반응으로부터 유추한다면, 아래와 같은 산화·환원 반응을 기대해 볼 수 있다.



그러나 아무런 변화도 관찰되지 않는다. 왜 그럴까?

그림 1.3a의 변화를 단순한 산화·환원 반응의 관점이 아닌 아래와 같은 환원 반쪽 반응(reduction half reaction)의 관점에서 이해해 보자.

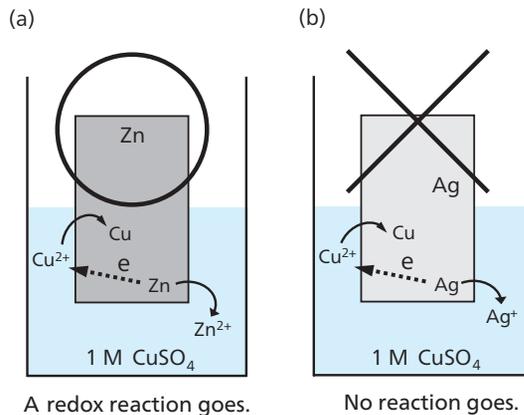


그림 1.3 1 M CuSO_4 용액 속에 담겨 있는 Zn과 Ag의 반응성 비교. (a) 금속 Zn의 산화 반응과 Cu^{2+} 이온의 환원 반응은 진행된다. (b) 금속 Ag의 산화 반응과 Cu^{2+} 이온의 환원 반응은 진행하지 않는다.

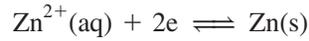
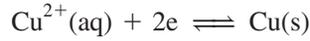


그림 1.3a에서 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍과 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍이 서로 경쟁한다면, 환원되려는 경향이 큰 산화·환원쌍의 양이온은 환원되고, 환원되려는 경향이 작은 산화·환원쌍의 금속은 산화될 것이다. 이러한 일이 실제로 일어나므로, “환원되려는 경향은 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍이 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍보다 크다.”라고 할 수 있다. 이 논리를 그림 1.3b에 적용하면 “환원되려는 경향은 Ag^+/Ag 산화·환원쌍이 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍보다 크다.”라고 할 수 있다. 그 이유는 Ag 는 이미 환원된 상태에 있으므로 변화할 필요가 없고, Cu^{2+} 이온은 이미 산화된 상태에 있으므로 변화할 필요가 없기 때문이다. 따라서 그림 1.3b에서 아무런 변화가 관찰되지 않는다. 논의한 산화·환원쌍의 화학적 성질인 환원되려는 경향의 상대적 크기를 표 1.2에 정리하였다.

앞선 논의는 물질의 화학적 변화, 즉 이온에서 금속으로의 환원과 금속에서 이온으로의 산화라는 화학 반응에 초점을 두었다. 이제 초점을 바꾸어 전위의 관점에서 그림 1.3을 이해해 보자. 그림 1.3a에서 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍이 환원하는 방향으로 변화가 일어나기 위해서는 전자가 필요하다. 이는 ‘ Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍은 전자가 상대적으로 부족한 상태’를 의미한다. 반대로 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍이 산화하는 방향으로 이동하기 위해서는 전자를 내어주어야 하며, ‘ Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍은 전자가 상대적으로 풍부한 상태’를 의미한다. 따라서 전자는 전자가 풍부한 상태에서 부족한 상태로 이동하려고 하므로 금속 Zn 의 산화 반응과 Cu^{2+} 이온의 환원 반응이 일어난다. “전자가 상대적으로 많은 곳은 전위가 낮고, 전자가 상대적으로 적은 곳은 전위가 높다.”는 것을 기억하면, “ Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍의 전위는 낮고, Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍의 전위는 높다.”라고 이야기할 수 있다. 이 논리를 그림 1.3b에 적용하면 전위는 Ag^+/Ag 산화·환원쌍이 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍보다 높다. 그러므로 어떤 산화·환원쌍의 화학적 성질인 환원되려는 경향을 전기적 성질인 전위로 표현할 수 있다. 어떤 산화·환원쌍의 환원되려는 경향과 연관된 전위를 **환원 전위(reduction potential)**라고 한다. 따라서 어떤 산화·환원쌍의 환원되려는 경향을 전자를 끌어당기는 환원 전위로 해석할 수 있고, 환원 전위가 높다면 전자의 수가 적은 상태로 간주할 수 있다. 이 지점이 화학과 전기가 만나는 접점, 곧 전기화학이다.

참고 전위(electrical potential)와 전압(voltage)

물리학에서 전위는 어떤 전기장의 한 지점에서 단위 전하의 퍼텐셜을, 전압은 어떤 전기장에서 두 지점의 전위차를 의미한다. 그림 1.2에서 물의 연못과 전자의 연못의 대응하는 물리적 성질은 각각 수위와 전위, 수압(수위의 차이)과 전압(전위의 차이)이다. 전지에서 전극의 산화·환원쌍의 환원되려는 경향을 ‘환원 전위’로, 두 전극의 산화·환원쌍의 환원 전위차를 ‘전압’으로 표현한다.

표 1.2 환원되려는 경향과 환원 전위의 관계

산화·환원쌍	환원되려는 경향	환원 전위	가용한 전자의 수
Ag^+/Ag	강함	높음	적음
Cu^{2+}/Cu	↑	↑	↓
Zn^{2+}/Zn	약함	낮음	많음

1.3 전기화학 전지

전지의 구성을 논의하기에 앞서 일반적인 산화·환원 반응과 전기화학 반응을 구별할 필요가 있다. 그림 1.4와 같이 두 개의 산화·환원쌍($Ox_1 + ne \rightleftharpoons Red_1$; $Ox_2 + n'e \rightleftharpoons Red_2$)이 반응하는 두 상황을 가정해 보자. 환원 전위는 Ox_1/Red_1 산화·환원쌍이 Ox_2/Red_2 산화·환원쌍보다 높은 조건에서 반응물 Ox_1 과 Red_2 가 만나면 Ox_1 은 환원되고 Red_2 는 산화되어 각각 Red_1 과 Ox_2 가 된다($Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$). 그림 1.4a에 도시한 바와 같이 환원되는 Ox_1 과 산화되는 Red_2 가 같은 공간에서 접촉하여 전자를 직접 주고/받는 반응을 산화·환원 반응이라고 한다. 예를 들면, 그림 1.3a에서와 같이 용액 속 Cu^{2+} 이온이 Zn의 표면과 접촉하면 금속 Zn으로부터 전자를 받은 Cu^{2+} 이온이 금속 Cu로 환원되어 석출하고, 전자를 잃은 금속 Zn은 Zn^{2+} 이온으로 산화되어 용액 속으로 녹아 들어가는 현상이 발생한다. 이러한 산화·환원 반응은 물질의 변화, 즉 화학적 변화에만 초점을 두고 있다. 반면 그림 1.4b가 예시하는 바와 같이 각각 분리된 공간에서 일어나는 산화 반응과 환원 반응이 전기화학 반응이다. 물질의 변화라는 관점에서 보면 전기화학 반응은 산화·환원 반응과 같다. 그러나 전기화학 반응에서는 산화되는 물질 Red_2 는 전극을 통해 산화 반응 과정에서 내어놓는 전자를 외부 회로로 전달하고, 환원하는 물질 Ox_1 은 전극을 통해 필요한 전자를 외부 회로에서 공급받아 환원 반응 과정이 진행된다. 따라서 공간적으로 분리된 전극과 외부 회로를 통하여 전자를 주거나 받는 산화·환원 반응이 전기화학 반응이다.

참고 산화·환원쌍을 표현하는 Ox와 Red

일반적인 산화·환원쌍을 'Ox + ne \rightleftharpoons Red'로 표현한다. 여기에서 'Ox'는 산화된 상태(oxidant) 또는 산화제(oxidizing agent)를 의미한다. 산화제는 다른 물질을 산화시키기 위하여 자신은 다른 물질로부터 전자를 가져와 환원되는 물질이다. 'Red'는 환원된 상태(reductant) 또는 환원제(reducing agent)를 의미한다.

전기화학 반응을 실현하는 전지를 단계적으로 그림 1.5에 도시한다. 그림 1.5a에서 왼쪽의 비커에는 1 M $ZnSO_4$ 수용액에 Zn 전극이 담겨 있고, 오른쪽의 비커에는 1 M $CuSO_4$ 수용액에 Cu 전극이 담겨 있다. 아직 외부 회로가 연결되지 않은 상황에서 각각의 산화·환원쌍 반쪽 반응은

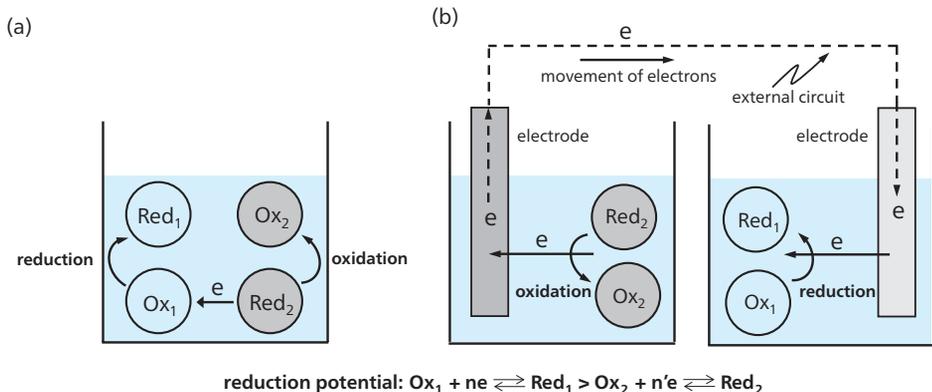


그림 1.4 산화·환원 반응과 전기화학 반응의 비교. (a) 산화·환원 반응은 두 반응물이 같은 공간에서 직접 전자를 주고 받는 반응이다. (b) 전기화학 반응은 산화 반응과 환원 반응이 분리된 공간에서 일어나 외부 회로를 통하여 전자를 주고받는 산화·환원 반응이다.

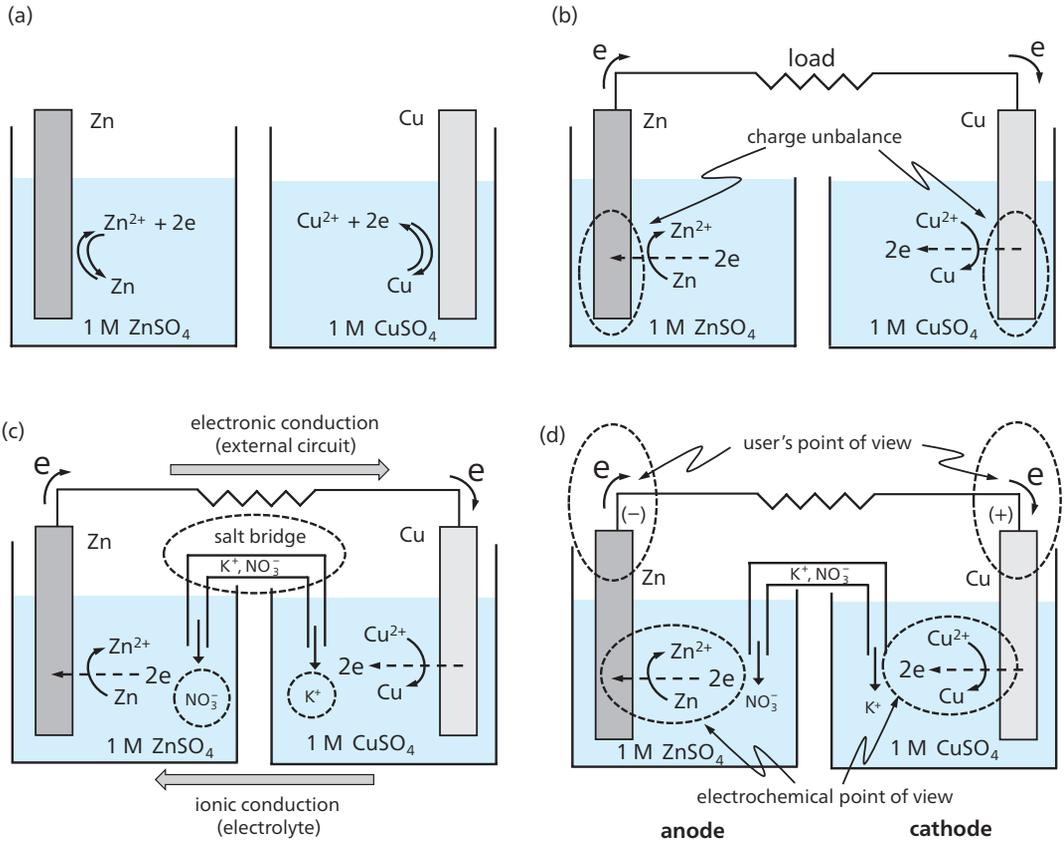
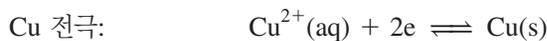
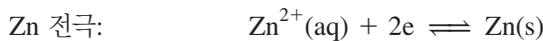
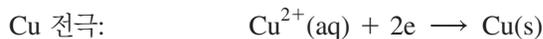
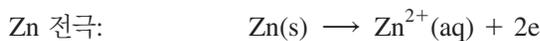


그림 1.5 전기화학 전지가 구성되는 단계적 표현. (a) 두 개의 분리된 공간에 두 개의 산화·환원쌍이 평형에 도달한 전극 평형 상태. (b) 부하를 포함한 외부 회로가 두 전극을 연결하면, 반응이 진행하여 각각의 전극 주변에 전하 불균형이 발생한 상태. (c) 염다리를 연결하여 전하 불균형이 해소된 상태. (d) 전지 사용자와 전기화학의 관점에 따른 전극의 명칭.

해당하는 전극 표면에서 전극 평형에 도달한다.



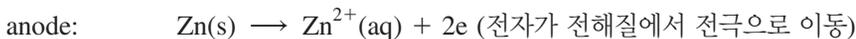
환원되려는 경향(환원 전위)은 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍이 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍보다 작다. 전자가 이동할 수 있도록 그림 1.5b와 같이 부하를 통하여 두 전극을 전선으로 연결하면 환원되려는 경향의 차이에 의하여 전자가 이동한다. 다시 말하면 환원되려는 경향이 큰 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍에서 Cu^{2+} 이온이 금속 Cu로 변화하는 환원 반응이 진행되고, 환원되려는 경향이 작은 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍에서 금속 Zn는 Zn^{2+} 이온으로 변화하는 산화 반응이 진행된다. 전지 전체 반응은 두 반응의 합인 금속 Zn의 산화 반응과 Cu^{2+} 이온의 환원 반응의 합으로 아래와 같이 표현된다.



산화 반응이 방출하는 전자는 Zn 전극에서 외부 회로를 통하여 Cu 전극으로 이동하여 환원 반응에 참여한다. 전기화학 반응이 진행되면 전자의 수는 산화 반응이 일어나는 Zn 전극이 환원 반응이 일어나는 Cu 전극보다 많다고 생각할 수 있다. 따라서 산화 반응이 일어나는 전극의 전위는 낮고, 환원 반응이 일어나는 전극의 전위는 높다.

전기화학 반응이 계속 진행되면 Zn 전극과 Cu 전극 주변에 전하 불균형이 발생한다(그림 1.5b). Zn 전극 주변에서는 Zn^{2+} 양이온이 계속 생성되므로 양전하가 많아지고, Cu 전극 주변에서는 Cu^{2+} 양이온이 계속 소비되므로 양전하가 적어져 전하 불균형 상황이 발생한다. 전자의 흐름 또는 전기화학 반응의 지속적 유지를 위해서 이 상황을 해소해야 한다(그림 1.5c). 이를 해결하는 방법의 하나가 잘 알려진 염다리(salt bridge)이다. 염다리는 KNO_3 와 같은 강전해질 염(strong electrolyte salt)을 함유한 한천 젤을 채운 유리관으로, 양 끝단이 두 개의 비커 용액과 접촉하고 있어 이온이 이동할 수 있는 통로이다. 전하 불균형 상황이 발생하면 염다리의 K^+ 양이온은 Cu 전극 쪽으로 이동하고, NO_3^- 음이온은 Zn 전극 쪽으로 이동하여 전하 불균형이 해소된다. 이는 음이온이 Cu 전극에서 Zn 전극으로 이동하는 효과를 가져온다(같은 의미에서 양이온이 Zn 전극에서 Cu 전극으로 이동한다.). 그림 1.5c에 내포된 또 다른 중요한 의미가 있다. 음전하의 전자는 외부 회로를 통하여 Zn 전극에서 Cu 전극으로 이동하고, 음이온은 Cu 전극에서 Zn 전극으로 이동한다. 전하 운반체(charge carrier)는 전극 \rightarrow 외부 회로 \rightarrow 전극에서는 전자이고, 전극 \rightarrow 용액 \rightarrow 전극에서는 이온이다. 이를 다르게 표현하면, 전지의 두 전극 사이에서 외부 회로를 통하여 전자 전도(electronic conduction)가 일어나고, 용액을 통해서 이온 전도(ionic conduction)가 일어난다. 결과적으로 그림 1.5c의 회로는 폐쇄 회로(closed loop circuit)이며, 이러한 상황에서만 전기화학 반응이 지속된다. 이온 전도가 일어나는 부분, 즉 전극과 접촉하고 있는 용액과 염다리를 전해질(electrolyte)이라 한다. 전지의 필수 구성 성분은 전기화학 반응이 일어나는 두 개의 전극과 이들 전극 사이에 이온 전도가 가능한 전해질이다.

전지와 관련된 기본적인 용어를 정리해 보자(그림 1.5d). 관습적으로 산화 반응이 일어나는 전극을 왼쪽에, 환원 반응이 일어나는 전극을 오른쪽에 배치한다. 실제로 그렇게 반응이 일어나는지는 중요하지 않으며, 다만 그렇다고 가정한다. 물리학은 전자를 방출하는 전극을 cathode(사전적으로 ‘음극’)로 정의하고, 전자를 받아들이는 전극을 anode(사전적으로 ‘양극’)로 정의한다. 환원 반응이 일어나는 전극에서 전자가 방출되어 전해질의 반응 물질로 이동한다. 반면 산화 반응이 일어나는 전극은 전자를 전해질의 반응 물질로부터 받는다. 따라서 물리학의 정의에 따라 산화 반응이 일어나는 Zn 전극을 anode, 환원 반응이 일어나는 Cu 전극을 cathode라고 한다.



그런데 두 전극을 표현하는 또 다른 방법이 있다. 그림 1.5d는 Zn 전극을 (-)극으로, Cu 전극을 (+)극으로 표현하고 있다. Cu 전극을 cathode(음극)라고도 하고, 또 (+)극이라고도 한다. Zn 전극도 마찬가지로이다. 같은 전극에 대한 상반된 표현은 전지를 보는 관점의 차이에 기인한다. 전지 사용자는 전지 안에서 일어나는 일에는 사실 크게 관심이 없다. 따라서 전지 사용자의 관점에서 보면 전자를 내어놓는 Zn 전극을 cathode로 간주하여 (-)극으로, 전자를 받는 Cu 전극을 anode로 생각하여 (+)극으로 정의하는 것이 타당하다. 그러나 전지를 연구하는 전기화학의 관심은 전극과 전해질 사이의 계면(interface)에서 일어나는 전기화학 반응이다. 따라서 전기화학의 관점에서

는 전자를 전해질로부터 받는 Zn 전극을 anode로, 전자를 전해질로 내어놓는 Cu 전극을 cathode로 정의하는 것이 타당하다. 이러한 표현적 혼선을 방지하기 위하여 우리말에서 cathode를 '환원 전극'으로, anode를 '산화 전극'으로 번역한다.

전기화학 전지를 다음과 같이 정리할 수 있다. 전지는 두 개의 전극과 이온 전도가 가능한 전해질로 구성된다. 산화 전극에서는 환원 전위가 낮은 산화·환원쌍 반쪽 반응이 산화되는 쪽으로 반응이 진행되어(산화 반응이 발생하여) 전자를 방출한다. 산화 전극에서 방출된 전자는 전기 전도가 가능한 외부 회로를 통하여 환원 전극으로 이동하고, 환원 전위가 높은 또 다른 산화·환원쌍 반쪽 반응에 공급되어 환원 반응이 진행된다. 전해질에 존재하는 이온의 이동, 즉 이온 전도가 산화 전극과 환원 전극의 계면에서 발생하는 전하 불균형을 해소한다. 결국 산화되는 물질과 환원되는 물질의 화학 퍼텐셜 차이는 분리된 공간에서 산화 반응과 환원 반응을 허용하는 전지를 통하여 전위차(전압)로 변환되고, 전지는 외부 회로를 통한 전자의 흐름으로 화학 에너지를 전기 에너지로 변환한다.

1.4 전극 평형 상태에 있는 전지

전지에서 외부 회로 부하 저항의 크기가 ∞ 이면 전지에 전류가 흐르지 않는다. 이 상황에서 각 전극은 접촉하고 있는 산화·환원쌍과 평형에 이르는 전극 평형 상태(equilibrium with an electrode)에 있게 된다. 두 전극의 평형 환원 전위차가 전지 전압으로 나타난다.

전지의 전압을 측정하는 방법이 그림 1.6에 도시되어 있다. 그림 1.6을 이해하기 위해서는 직류 전압계(DC voltmeter) 혹은 전위차계(potentiometer)를 이해해야 한다. 직류 전압계에 흑색(-) 단자와 적색(+) 단자가 있다. (-) 단자를 'COM(common의 약자)' 혹은 'GND(ground의 약자)'로 표시하기도 한다. 전압계는 두 전극의 전위차를 측정하는 장치로서, (-) 단자를 전위가 낮은 전극과 연결하고, (+) 단자를 전위가 높은 전극과 연결하여 + 값을 얻는 것이 일반적 규약(protocol)이다. 다시 말해 전위가 낮은 전극이 전압 측정의 상대적 기준(0 V)이다. 산화 전극의 전위가 낮으므로 산화 전극에 (-) 단자를 연결하여 환원 전극의 전위를 상대적으로 측정한다. 전압계와 전지를 그림 1.6a와 같이 연결하면, 그 측정값은 이론적으로 +1.103 V이고, 측정된 전압이

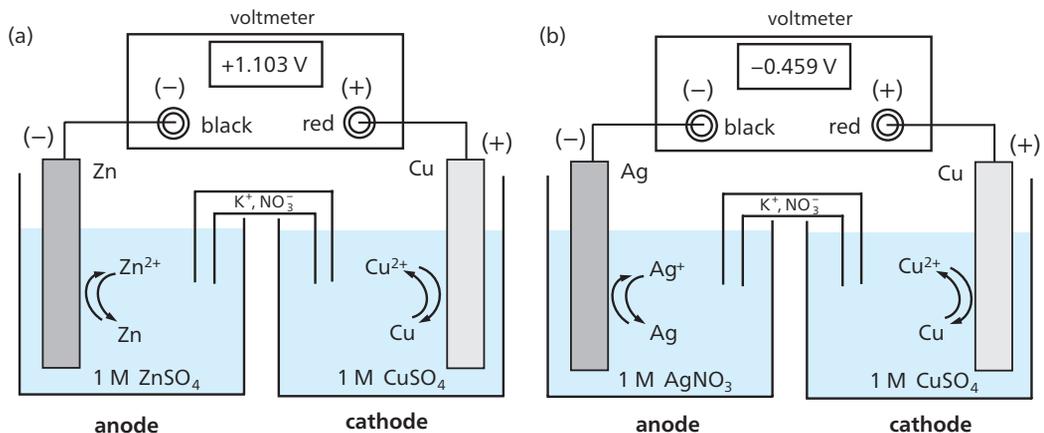


그림 1.6 전극 평형 상태에 있는 전지 전압의 측정. (a) 자발적 반응과 (b) 비자발적 반응. 전압계의 (-)극은 산화 반응이 일어날 것으로 예측되는 전극에 연결되어야 한다.

전지 전압(E_{cell})이다. 전지 전압을 환원 전극 전위(E_{cat})와 산화 전극 전위(E_{an})로 다음과 같이 표시한다;

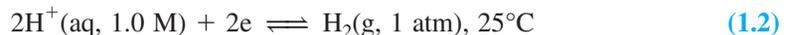
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} \quad (1.1)$$

따라서 전지 전압은 두 전극에서 각각 평형에 도달한 산화·환원쌍 반쪽 반응의 환원되려는 경향 차이인 환원 전위차의 정량적 표현이다.

그림 1.6b는 그림 1.6a의 산화 전극을 Ag(s) 와 1 M AgNO_3 수용액으로 대체한 그림이다. 그림 1.6a와 같은 전압 측정 회로를 구성하면, 이론적 전압은 -0.459 V 이다. 표 1.2에 나타난 바와 같이 환원되려는 경향은 Ag^+/Ag 산화·환원쌍이 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍보다 크기 때문에 관습적으로 산화 전극이라고 생각하는 왼쪽 전극에서 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 의 환원 반응이 일어나고, 환원 전극이라고 생각하는 오른쪽 전극에서는 Cu(s) 의 산화가 일어난다. 따라서 Cu 전극의 전위는 Ag 전극의 전위보다 낮다. 그러나 0 V 의 기준점으로 설정되는 전압계의 (-) 단자는 전위가 높은 Ag 전극에 연결되어 있고, 상대적으로 전위가 낮은 Cu 전극에 (+) 단자가 연결되어 있으므로 전지 전압은 음의 값이다.

그림 1.6은 전기화학 실험에서 측정되는 전지 전압의 중요성을 시사한다. 전지의 표현에 있어서 산화 전극을 왼쪽에, 환원 전극을 오른쪽에 관습적으로 배치한다고 이미 설명했다. 실제의 실험에 있어서 전지 전압을 측정할 때 산화 전극이라고 추측되는 전극에 전압계의 (-) 단자를 연결하고, 환원 전극이라고 판단되는 전극에는 (+) 단자를 연결하여 전지 전압을 측정해야 한다. 이렇게 하는 것이 그림 1.6의 내용을 실행하는 것이다. 그렇게 했을 때 측정된 전지 전압의 값이 양이면, 각 전극에서 일어나는 반응은 추측 혹은 판단한 반응이 일어난다(그림 1.6a). 그러나 전지 전압이 음이면 추측 혹은 판단한 반응의 역반응이 일어난다(그림 1.6b). 다시 말해, 산화 전극이라고 생각한 전극에서 환원 반응이 일어나고, 환원 전극이라고 추측한 전극에서 산화 반응이 일어난다. 따라서 실제 전지의 전압을 측정하였을 때, 전압계의 (-) 단자가 연결된 전극과 측정된 전지 전압의 부호는 전극에서 일어나는 반응의 방향을 판단할 수 있는 근거이다. 따라서 전지 전압의 부호는 전압계와 연결하는 전극에 따라 그 부호가 바뀔 수 있음을 기억해야 한다.

전기화학을 포함한 산화·환원 반응과 관련하여 많은 산화·환원쌍과 환원 전위가 문헌에 있다. 그렇다면 환원 전위의 기준(reference)은 무엇인가? 전지 전압은 두 산화·환원쌍이 나타내는 상대적인 전위차이다. 만약 어떤 기준이 있어, 그 기준에 대하여 많은 산화·환원쌍의 환원 전위를 비교한다면 여러 가지 면에서 매우 유용하다. 전기화학에서 사용하는 전위 기준은 그림 1.7에 도시한 **표준 수소 전극**(standard hydrogen electrode, SHE)이다. 표준 수소 전극의 산화·환원쌍 반응은 다음과 같다.



식 (1.2)는 표준 상태의 H^+/H_2 산화·환원쌍이 Pt 전극 표면에서 전극 평형에 있음을 의미한다. 표준 상태는 열역학의 표준 상태(25°C , 고체와 액체는 순수한 상태, 기체의 압력은 1 atm, 용액의 농도는 1 M)이다. 표준 상태를 정의한 이유는 환원 전압은 전기화학 반응에 참여하는 물질의 농도와 온도에 따라 변화하기 때문에 비교 대상이 모두 표준 상태일 때를 기준으로 한다. 따라서 SHE는 순수한 Pt 전극이 H^+ 의 농도(정확하게 활동도)가 1.0 M인 수용액에 1 atm(정확하게 활동도)의 H_2 기체를 불어넣어 평형에 도달한 상태의 전위이며, 이 전위를 0.000 V로 정의한다. 어떤 산화·환원쌍 반응($\text{Ox} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{Red}$)의 환원 전위($E_{\text{Ox/Red}}$)를 측정하기 위해서 그림 1.7과 같이 전지를 구

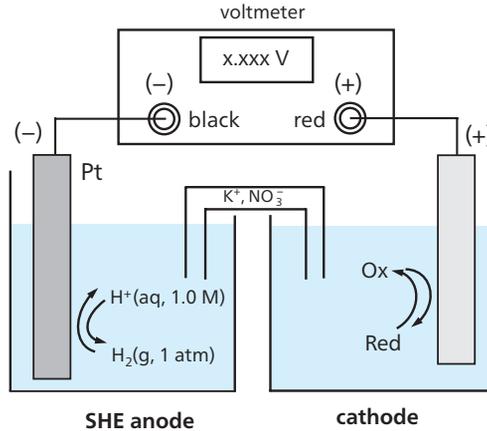


그림 1.7 표준 수소 전극(SHE)을 이용한 산화·환원쌍의 환원 전위 측정.

성한다. SHE를 산화 전극으로, 측정하고자 하는 산화·환원쌍 반응이 일어나는 전극을 환원 전극으로 가정하고 전지의 전압을 측정한다. 이렇게 측정된 전지 전압은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ox/Red}} - 0.000 = E_{\text{Ox/Red}} \quad (1.3)$$

측정된 전지 전압은 $E_{\text{Ox/Red}}$ 가 되며, 만약 관심의 산화·환원쌍이 표준 상태에 있었다면 표준 상태에서 측정된 전위임을 표시하기 위하여 ‘o’을 위 첨자로 붙인다. 즉 $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ 를 산화·환원쌍(Ox + ne \rightleftharpoons Red)의 표준 환원 전위(standard reduction potential)라고 한다. 따라서 표준 환원 전위는 표준 상태의 산화·환원쌍이 환원 방향으로 진행할 때 나타나는 전위이다.

표 1.3은 대표적 산화·환원쌍의 표준 환원 전위를 제시한다. “표준 환원 전위가 높다.”라는 표현은 “환원되려는 경향이 크다.” 혹은 “환원된 상태로 존재하려는 경향이 크다.”로 해석한다. 그 역도 성립한다. 예를 들면 Au의 표준 환원 전위(1.83 V)는 다른 일반적인 금속에 비하여 매우 높다. 그래서 Au는 산화가 잘되지 않고, 환원된 상태인 금속으로 자연 상태에 존재한다. 이에 반하여 Na의 표준 환원 전위(-2.714 V)는 매우 낮다. 따라서 금속 Na는 산화가 매우 잘 되고, 자연에서 산화된 상태인 Na^+ 이온으로 존재한다. 한편 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 표준 환원 전위는 1.36 V로 매우 높다. 따라서 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 는 환원이 잘 되므로 산화제로 사용된다.

표준 환원 전위는 산화·환원 반응의 방향성 예측에 매우 유용하다. 예를 들면 표준 환원 전위는 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍이 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍보다 낮다. 그러므로 Zn(s)가 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 를 만나면 산화·환원 반응이 일어난다. 그러나, $\text{Cu}(\text{s})$ 가 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 를 만나면 Cu는 이미 환원된 상태에, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 는 이미 산화된 상태에 있으므로 아무런 반응이 일어나지 않는다. 표준 환원 전위의 활용에 있어서 표준 환원 전위는 Gibbs 자유 에너지(Gibbs free energy)와 같이 열역학적 상태함수(thermodynamic state function)임을 기억해야 한다(제3장). 표준 환원 전위의 차이는 자발적 반응의 방향을 의미하지만 실제로 그 방향으로의 변화 여부를 보장하지 못한다. 다시 말해 예측된 방향으로 반응이 자발적으로 일어날 수 있음을 의미하지만, 반응의 속도, 즉 “반응이 얼마나 빠르게 일어나는가?”를 예측할 수 없다. 반응 속도는 열역학의 문제가 아니라 반응 속도론(reaction kinetics)의 문제이기 때문이다.

표 1.3 대표적 표준 환원 전위(25°C, 수용액, 표준 수소 전극 기준)

산화·환원쌍	환원 전위(V)
$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	1.83
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.3610
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Hg})$	0.345
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.26816
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (sat'd KCl)	0.2415
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1375
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3515
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4025
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7626
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045

전지 전압 측정 회로를 나타낸 그림 1.6과 1.7에서 “전압은 측정되지만, 전류는 흐르지 않는다.”라는 것을 다시 강조한다. 그 이유는 전압계에 있다. 이상적인 전압계의 입력 저항(input resistance), 정확하기는 입력 임피던스(input impedance)가 무한대(∞)이기 때문이다. 전압을 측정하는 전압계의 입력 저항이 무한대이면, 회로가 끊어진 상태, 즉 **열린 회로(open circuit)** 상태이다. 따라서 전류는 흐를 수 없다. 전류가 흐르지 않는 상황에서 각 전극의 산화·환원쌍이 전극 평형에 도달되어 있으므로 산화 반응과 환원 반응이 일어나지 않는 전극에서 전자를 방출할 수도 공급받을 수도 없다. 이것이 표준 환원 전압이 평형 상태를 다루는 열역학적 상태함수인 이유이다.

1.5 비평형 상태에 있는 전지

그림 1.8a와 같이 유한한 크기 저항($R \ll \infty$)의 부하로 두 전극을 연결하면 전자가 이동하기 시작하고, 각 전극에서 전자를 방출하거나 소비하는 전기화학 반응이 진행된다. 다시 말해 부하를 연결

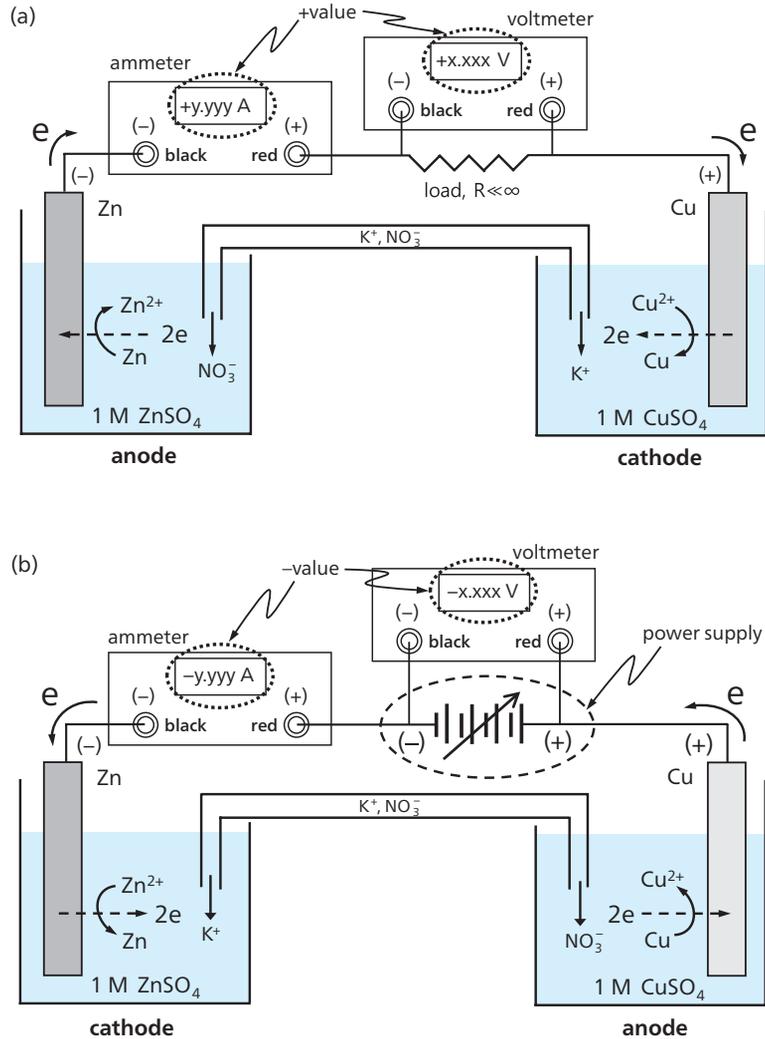


그림 1.8 비평형 상태에 있는 전지. (a) 갈바니 전지. (b) 전해 전지.

하기 전에는 전극 평형 상태에 있던 전지가 부하를 연결하면 전극 사이의 비평형 상태에 있게 된다. 전지의 비평형 상태에서 전자가 흐르는 방향은 두 전극의 환원 전위 차이에 의하여 결정된다. 구체적으로 Zn 전극에서는 산화 반응이, Cu 전극에서는 환원 반응이 일어난다. 전지 전압과 전류를 측정하기 위하여 전압계와 전류계의 (-)극이 Zn 전극에 연결되어 있음을 주목하라. 전지 전압은 부하 저항의 전압이며, 전류의 크기를 전지 전압과 부하 저항이 결정한다. 비평형 상태의 전지 전압은 이론적으로 계산할 수 없지만, 이론적 전압 +1.103 V보다는 작은 양의 값이다. 전류도 양의 값으로 측정되겠지만, 그 값도 이론적으로 계산할 수 없다. 다시 말해 전류가 흐를 때 주어진 회로의 부하에 따라 전지 전압과 전류가 변화하므로 이론적 접근이 어렵다. 이러한 형태의 전지가 화학 에너지를 전기 에너지로 바꾸는 에너지 변환 장치인 **갈바니 전지(galvanic cell)**이다. 갈바니 전지의 대표적인 예는 방전(discharge)하는 배터리아. ‘이상적으로’ 전류는 전지의 반응물 중에서 한계 시약(limiting reactant)이 모두 소모될 때까지 흐른다.

그림 1.8b는 부하 대신에 전력공급장치(power supply)가 두 전극을 연결하고 있다. 만약

Zn 전극에서 예상하는 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ 의 산화 반응보다 역반응인 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$ 의 환원 반응이 필요하다면 어떻게 할 것인가? 실제로 Zn 전해 제련 공정에서 금속 Zn을 생산하기 위하여 이런 역반응이 사용된다. 환원 전위가 낮은 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍을 환원되는 방향으로 반응을 유도하기 위해서는 Zn 전극에 전자를 강제로 밀어 넣어야 한다. 다시 말해 전력공급장치의 (-) 단자는 Zn 전극에 전자를 강제로 밀어 넣기 위해서 충분히 낮은 전위를 유지해야 한다. 반면, 전력공급장치의 (+) 단자는 전위를 충분히 높여 Cu^{2+}/Cu 산화·환원쌍에서 전자를 강제로 뽑아내어 Cu의 산화 반응을 유도한다. 전지의 이러한 운용은 그림 1.2에서 물레방아를 거꾸로 돌리는 일을 외부에서 공급하면(즉, 펌프를 이용하면) 물을 낮은 곳에서 높은 곳으로 강제로 밀어 올리는 것과 같다. 이러한 방식으로 작동하는 전지를 **전해 전지**(electrolytic cell)라고 한다.

그림 1.8b에서 Zn^{2+}/Zn 산화·환원쌍이 있는 왼쪽이 환원 전극으로 작동하고 있음에 주목하라. 전해 전지의 전압을 예측하기 위하여 식 (1.1) ($E_{\text{cell}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$)을 사용한다. 전력공급장치가 환원 전극에 인가하는 전압(E_{cat})이 산화 전극에 인가하는 전압(E_{an})보다 낮으므로(즉, $E_{\text{cat}} < E_{\text{an}}$), 전지 전압(E_{cell})은 음의 값을 갖는다. 실제로 Zn의 환원 반응을 유도하기 위해서는 -1.103 V보다 더 낮은 전압(예: -3.0 V)을 전지에 인가해야 한다. 전자의 이동 방향이 그림 1.8a의 방향과 반대이므로 전류의 값도 음의 부호를 갖는다. 전해 전지는 전력공급장치가 공급하는 전기 에너지를 화학 에너지로 변환하며, 그 과정에서 물질의 화학적 변화와 에너지 저장이 동시에 일어난다. 예를 들면 Zn 전해 제련 공정에서는 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 를 Zn(s)로 변환하는 것이 목적이다. 한편 Li 배터리의 충전 과정에서 Li^+ 이온은 Li 금속으로 환원되며, 전기 에너지를 화학 에너지로 바꾸어 배터리 안에 에너지를 저장하는 것이 목적이다.

그림 1.8에서 강조하고자 하는 또 다른 측면이 있다. 전압계의 (+) 단자는 그림 1.8에서 모두 Cu 전극에 연결되어 있다. 그러나 Cu 전극에서 일어나는 반응은 그림 1.8a의 갈바니 전지에서 환원 반응이고, 그림 1.8b의 전해 전지에서 산화 반응이다. 한편 전지 전압은 갈바니 전지에서 양이고, 전해 전지에서 음이다. 그러므로 전해 전지 회로에서 전력공급장치의 출력 전압을 조절하면 전지를 갈바니 전지 또는 전해 전지로 운용할 수 있다. 예를 들면 전력공급장치의 출력 전압의 극성이 그림 1.8b와 같으면 전해 전지가 되고, 반대이면 갈바니 전지가 된다. 그러므로 전력공급장치와 연결된 전지 회로에서 전력공급장치의 출력 전압과 극성을 조절하면 원하는 방향으로 전기화학 방향을 유도할 수 있다.

전기화학 반응의 방향을 조절하기 위한 전해 전지 회로에서 전기적 변수는 전지 전압(E)과 전지 전류(i)이다. 그러나 전력공급장치는 두 변수를 동시에 제어할 수 없다. 예를 들어 Ohm의 법칙 ($E = iR$)을 생각해 보자. 전압과 전류는 하나의 관계식으로 표현되므로, 하나가 독립 변수가 되면 다른 하나는 종속 변수가 된다. 두 변수의 관계를 결정짓는 것이 저항 R 이다. 같은 원리가 전지에도 적용된다. 어떤 형태의 전지이든 전류가 흐르면, 다시 말해 진행되는 전기화학 반응은 상황을 매우 복잡하게 만든다. 주된 이유는 전류의 흐름을 방해하는 저항의 발생이다. 비유하면, 수영장에서 있으면 물의 저항을 느낄 수 없으나, 이동하기 시작하면 물의 저항이 생겨난다. 이동 속도가 증가할수록 물의 저항은 더 커진다. 같은 이유에 의하여 전지에 전류가 흐르지 않으면 저항도 발생하지 않으므로 전지의 이해는 매우 간단하다. 그러나 전지에 전류가 흐르면 여러 가지 이유에서 화학적 반응에 대한 다양한 저항이 발생한다. 전해 전지 회로를 이용하여 전지 전압을 제어하면서 전류의 변화(즉, $i = f(E)$), 또는 전지의 전류를 제어하면 전압의 변화(즉, $E = f(i)$)를 관찰하여 전지의 저항 특성을 이해하는 것이 전기화학 연구의 일반적인 방법이다.

1.6 전기화학 연구의 목표

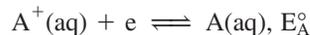
전기화학은 관심의 대상인 전지가 보이는 전류-전압 관계를 다양한 방법을 이용하여 이해하는 것이다. 거시적 수준에서 전압과 전류의 관계를 관찰하여 전지와 관련된 저항 특성을 관찰하고, 그 저항 특성을 미시적 수준, 즉 원자·분자 수준에서 이해하기 위하여 분광법, 현미경 등 다양한 연구 방법이 동원된다. 거시적 정보와 미시적 정보를 통합하여 전극에서 일어나는 현상을 이해하는 과학이 전기화학이다. 더 나아가 얻은 지식을 바탕으로 화학·물리·생화(물)학적 방법을 동원하여 전지의 저항 특성을 조절하여 전지가 우리가 원하는 목적을 구현하는 전지를 만드는 것이 전기화학 연구의 궁극적 목표이다.

주요 용어

전지	전자 전도와 이온 전도	전해 전지
환원 전위	표준 수소 전극	
전지의 구성 요소	갈바니 전지	

연습 문제

- 1.1 주어진 조건에서 물과 전자의 연못이 하는 에너지 출력(W)과 총량(J)을 계산하라.
- 수압 0.1 Pa의 물이 $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 의 속도로 1분 동안 이동할 때
 - 전압 0.1 V의 전자가 1 A의 속도로 1분 동안 이동할 때
- 1.2 어떤 Li 배터리의 전압과 용량은 각각 3.7 V와 5000 mAh이다. 다음의 질문에 답하라.
- 배터리에 저장된 전하량을 계산하라.
 - 배터리에 저장된 에너지를 계산하라.
 - 배터리가 전류 5000 mA를 부하에 흘릴 때, 출력을 계산하라.
 - 직렬 또는 병렬로 연결된 두 개의 배터리가 전류 5000 mA를 부하에 흘릴 때, 각 연결의 출력과 작동 시간을 계산하라.
- 1.3 다음의 자료를 이용하여 표준 상태 조건에 있는 아래의 혼합 용액에서 일어나는 반응을 설명하라.



단, $E_{\text{A}}^{\circ} > E_{\text{B}}^{\circ}$

- (a) A^+ 이온과 B^+ 이온, (b) A^+ 이온과 B, (c) A와 B^+ 이온, (d) A와 B.

- 1.4 문제 1.3의 산화·환원쌍이 표준 상태에 있고, 전극으로 Pt를 사용하는 전기화학 전지를 구성하고 설명하라. 평형 상태의 전지 전압 측정을 위한 전압계의 각 단자를 전지와 연결하고, 전지 전압을 식으로 표현하라. 전지 전압의 부호를 판단하라.

- 1.5 문제 1.3의 전지에 전력공급장치를 연결하여 비자발적 반응이 일어나는 전해 전지로 운영하고자 한다. 전력공급장치의 각 단자를 전지와 연결하라. 어떤 범위의 전력공급장치 출력 전압에서 비자발적 반응이 일어나는가?
- 1.6 그림 1.8a에서 염다리를 Cu 전선으로 교체하면 부하에 전류는 흐르는가? 답에 대한 이유를 설명하라.