

<技術講座>

알기 쉬운 電氣化學

편 집 부

鍍金技術者는 化學, 金屬, 電氣에 대한 基礎知識을 갖추고 있어야한다. 더욱 이 電氣化學에 對한 知識은 이들에게 가장 밀접하고도 必要로 하는것이라고 아니 할수 없다. 그리하여 日本金屬表面技術協會發刊 實務表面技術에 掲載된 電氣化學入門을 번역하여, 3회에 걸쳐 掲載코져 하는바이다.

目次

1. 머릿말
2. 原子의 構造와 이온
3. 金屬의 構造
4. 溶液中の 이온의 狀態
5. 金屬과 溶液과의 接觸에서 일어나는 현상
6. 電氣 2重層이란 어떤 콘덴사일까?
7. 溶液의 電氣傳導는 무엇에 의해 일어나는가?
8. 固體內的 電氣傳導에는 어떤 種類가 있을까?
9. 固體中の 電氣傳導의 實例
 - 9-1 티타늄의 酸化被膜(電氣傳導體, n型半導體型)
 - 9-2 P-실리콘 半導體 (hole傳導, P型 半導體)
 - 9-3 Anion에 의한 傳導
 - 9-4 알루미늄의 酸化被膜 (cation에 의한 傳導)
 - 9-5 니켈의 酸化被膜(이온空孔에 의한 傳導)
10. 氣體의 電氣傳導
11. 電極電位는 電氣鍍金の 難易와 어떤 關係가 있는가?
12. 電極에서 일어나는 反應의 進行方法과 그 速度
 - 12-1 擴散過程
 - 12-2 脫水過程(脫配位子過程)
 - 12-3 電子와의 反應, 活性化過程
 - 12-4 表面擴散과 結晶化
13. 電氣化學測定法
 - 13-1 電流와 電壓과의 關係一分極曲線
 - 13-2 活性化 支配에 있어서의 Tafel Plot
 - 13-3 交換電流密度 i_0 의 意味에 관해서
 - 13-4 活性化過程에 있어서의 活性化에너지에 관하여

14. 界面電氣現象이란 무엇인가?
 - 14-1 概說
 - 14-2 여러가지 界面動電現象과 이들의 相互關係
 - 14-3 四個現象의 統一的 見解
15. 電氣化學講座 結論
 - 15-1 電氣 2重層이야말로 電氣化學의 모든問題를 解決하는 열쇠이다.
 - 15-2 네모隊와 機動隊와의 衝突
 - 15-3 電氣 2重層과 같은 界面에서의 緊張은 다른 경우에도 있는가?

16. 맺는말

1. 머릿말

電氣化學은 특히 잡다한 數式과 難解한理論이 많아서 손대기 어렵다고일반사람들은 생각하고 있으나 全體의 化學반응은 電子의 상호관계가 있고 이 電子의 움직임을 電氣라는 형태로서 생각하는것이 電氣化學이라 생각하면 電氣化學이라는 학문체계도 더 친근해 질수 있다고 생각되어 목차순서에 따라 3회에 걸쳐 그점에 유의하여 이야기를 進行하고자 한다.

2. 原子의 構造와 이온

全體의 原子는 원자핵과 그 주위를 도는 電子로 되어 있다.

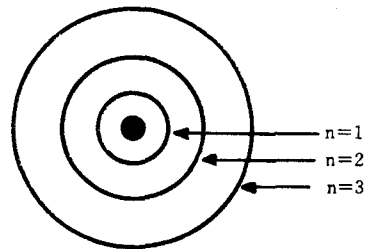


Fig. 1. 원자핵의 주위를 도는 전자의 에너지 준위

普通狀態에서는 原子核이 가지고있는 正電荷와 同數의 電子가 주위에 存在하여 原子全體로서는 中性을 保存하고있다. 그러나 이 주위에있는 電子는 멋대로 있는게 아니라一定한 規則에 따라서 順序대로 配置되어 있는것을 알수있다. 그것을 明確히 表現하고 있는 것이 元素의 周期律表이다. 이 周期律表에서 많은 化學反應 또는 電氣化學反應이 잘 說明될수 있으나 이것에 對하여서는 이야기途中에 個個의 實例가 나올때마다 說明하고자 한다.

原子核의 주위를 도는 電子의 配置의 規則은 무엇일가? 그것은 電子의 波動性을 考慮한 原子力學으로서 說明된다.

要點만 말하면 電子가 갖고있는 波動性으로 因하여 電子가 갖는 에너지는 어떤 最低의 狀態를 基點으로서 그 위에있는 불연속적인 값으로써만 取할수 밖에없다. 이 불연속적인 값을 取하는 것을 가리키는 表現으로 主量子數 (n)가 있다. (Fig 1).

規則은 이것으로는 불충분하다. 原子核의 주위를 도

는 電子의 회전方法이 아직 定해져 있지않다. 이것을 規定하는 副量子數 (l)가 있다. 같은 에너지를 갖고 있어도 회전方法에 依하여 副量子數가 다르다. (Fig. 2)

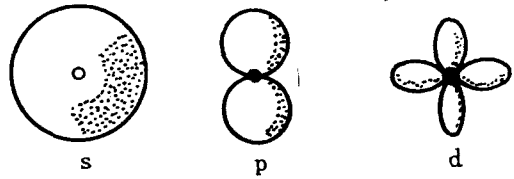


Fig. 2 原子核의 주위를 도는 電子의 회전 方法의 種類

電子의 도는 方法이 定해져도 이것으로 충분하지 않고 아직 不確定한 因子가 남아있다. 그것은 Fig. 2에서 球대칭의 s의 경우를 除外하고 其他 p라든지 d의 경우軌道의 空間에 있어서 方向이 定해지지 않으면 狀態는 規定할수 없을 것이다. 이것을 定하는 因子로서 第三의 量子數인 磁氣量子數 (m)가 있다. 磁氣量子數라

Table 1. 元素의 周期律表

I a	II a	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII	VIII	VIII	VIII	I b	II b	III a	IV a	V a	VI a	VII a	O
알카리족	알카리土族												알루미늄족	炭素族	窒素族	酸素族	하로겐族	貴가스
H		遷移金屬															He	
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac**																

* La 란탄族에는 Ce~Lu 까지 14個의 希土類元素 (金屬)가 있다.
 ** Ac 악티나이드族에는 Th~No 까지 14個의 超우라늄 元素가 있다.

는名稱이 생긴 由來는 原子를 磁場속에 놓는 경우 電子의 회전方向이 틀림에 따라 磁氣의 受感상태가 서로 틀리다는데 있다. 마지막으로 電子自身이 가지는 磁石으로서의 性質인 電子 spin 을 정하는 因子로서 spin 量子數 (s)가 있다.

原子核주위를 도는 電子는 이렇게해서 4개의 量子

數에 依하여 規定되며 原子속에 規則적으로 配置되어 있다.

그것은 이 4개의 量子數가 모두 同一한 場所에는 단 1개의 電子만, 들어간다는 것이다.

Fig. 3은 電子配置의 概念을 音樂會의 指定席으로 비유하여 model的으로 表示한것이다.

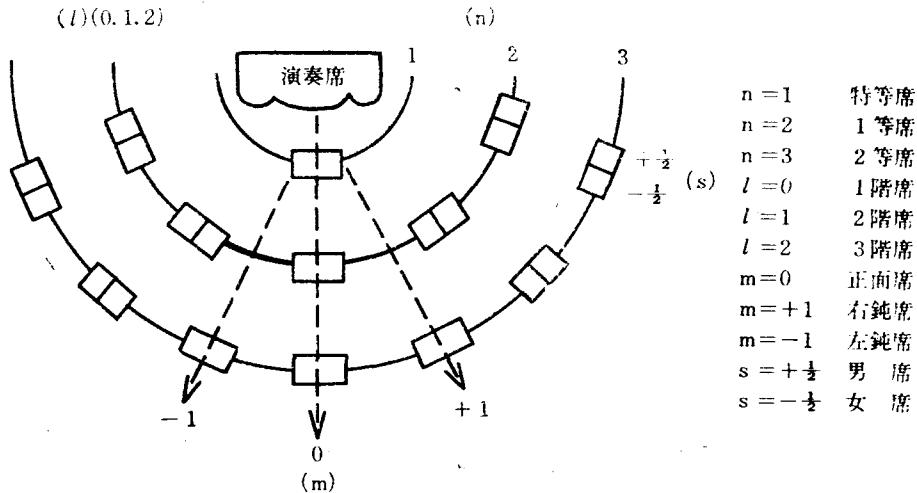


Fig. 3 原子内の 電子配列을 音樂會의 指定席으로 비유한 것

이와같이 電子가 規則적으로 配置되는 結果에 따라 周期律表에 表示되는 元素가 있게 마련이지만 지금말한 電子의 配置方法으로봐서 陽性的 元素와 陰性的 元素 또 그 中間의 元素로 크게구분한다. 陽性的 元素는 電子의 配置方法이 Fig. 4의 a와 같이되었고 最後의 1개의 電子는 있으나하나한 것이다. 이것은 다른 작은 힘으로 容易하게 原子에서 分離되므로 남은 原子核과 電子群은 전체적으로 볼때 프라스(plus)로 荷電된다. 이것이 陽이온이고 이 元素는 陽性이라한다.

한편 Fig. 4의 b와 같은 경우는 反對로 하나의 空席을 또한 다른 電子로 메꾸므로서 電子配置는 空席없이

配置되어 安定化하는 傾向을 가진다. 이것은 陰이온이고 이 元素는 陰性이라고한다. 水素及金屬은 全部陽性 元素이고 窒素, 硫黃, 哈로겐 원소等은 陰性元素이다. 硅素, 鎂마늄等은 그 中間이고 어느쪽에도 屬하지 않지만 이런것들이 가끔 半導體로 될수있다.

앞에서 말한 이온의 例와 같이 電子가 空席없이 配置된 構造를 實가스(不活性 가스) 構造 또는 閉殼構造라하고 항상 完全한 球대칭이고 化學的인 反應性은 전혀 없다. 그러므로 이온은 흔히 볼베어링(ball bearing)과 같은 剛體球로 비유한다.

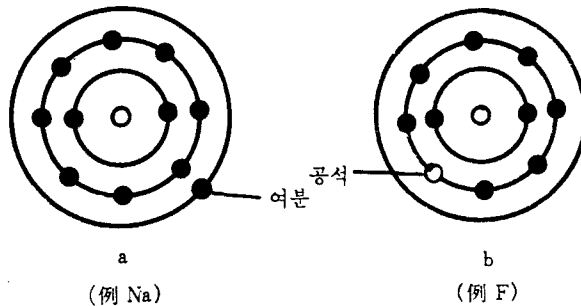


Fig. 4 陽性元素와 陰性元素

3. 金屬의 構造

金屬이라고 우리들이 말하는 것에는 대체 어떤 共通된 性質이 있는지, 讀者는 그 利用의 分野에 따라 생각하는 概念이 多少차이가 있는 것이 아닐까?

어떤 사람은 電氣傳導性을, 어떤 사람은 展延性을, 어떤 사람은 그 獨特한 光澤을 생각할런지 모른다. 이것들의 要件은 모두 正當하지만 이것들의 性質을 指示하는 根本은 自由電子라고하는 特殊한 狀態의 電子가 存在하는 것이다.

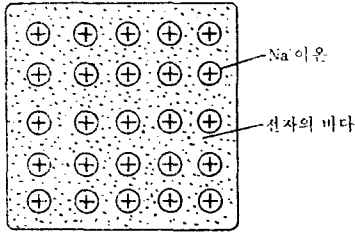


Fig. 5. 電子의 바다속에 들어있는 나트륨이온

다시 한번 周期律表를 보자. 金屬元素는 고딕體로 表示되어있으나 周期律表의 右上의 部分을 除外하고 大部分이 金屬元素라는 것은 金屬元素라는 것이 얼마나 나타나기 쉬운가를 再認識할수 있을것이다. 代表的인 金屬元素로 나트륨을 例로들면 이 元素에는 閉殼以外에 1個의 餘分の 電子가 있다. 이것을 없으면 陽이온으로 되는 것은 앞서 말한것과 같으나, 金屬에서는 餘分の 電子는 갈곳이 없어 金屬全體에 붙거나, 떨어지지 않는 狀態로서 퍼져있다. 즉 金屬나트륨에 있어서는 閉殼構造의 나트륨이온의 集合體中에 電子가 구름같이 퍼져있는 構造를 갖는다.

또 다른 表現으로 말하면 電子의 바다속에 나트륨이온이 떠 있는 狀態라고 할 수 있다. (Fig. 5)

이것들의 電子는 個個의 나트륨 이온에 소속되었지 않고 結晶全體의 一端에서 一端까지 아무 抵抗없이 自由로히 움직일수 있으므로 自由電子라는 名稱을 갖는다. 그러나 金屬의 一端에서 밖으로 나올수는 없다.

말하자면 金屬이라는 상자속에서만 自由로운 電子이므로 이러한 생각에서의 理論을 自由電子의 box 모델이라고도 한다. 1cm³의 金屬나트륨의 塊 속에는 約 10²³個의 이온과 같은수의 電子-自由電子가 있으나 이 自由電子 個個가 모두 각각 아무干涉없이 獨立하며 이 1cm³의 體積內를 自由로히 움직이고 있다는 것은 想像하여 보자. 더욱 이것을 가느다란線으로 잡아 뽑아서 가령 1km의 電線으로 만들었다고하면 그중에는 10²³個의 自由電子가 제각기 獨立하여 이 1km 사이를 自由로히 往復하고있는 셈으로 그 速度는 빛의 速度와 같다.

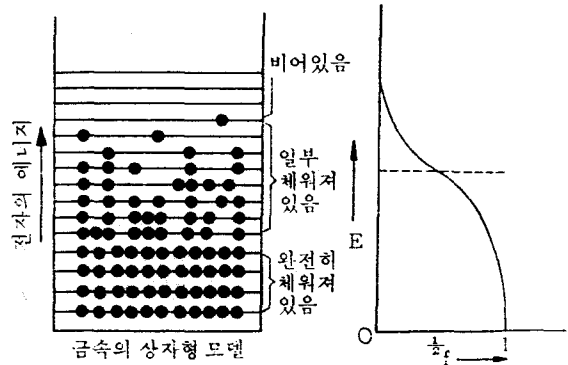


Fig. 6 Fermi-Dirac의 分布則

더구나 이것들 個個의 電子 모두가 똑같은 에너지와 運動 狀態를 갖지않고 제각기 獨特한 個性을 지니고 運動하고 있다. 正確히 말하면 2個式 1組가 된 경우에 限하여 아주 똑같은 에너지 狀態로 될수있으며 이런 形態로서 電氣가 傳導될때가 極低溫에 있어서의 超電導現象이다.

金屬內의 自由電子의 配置方法을 數式으로 定量的으로 表現한것이 Fermi-Dirac의 分布則이고 그 數式이 나타내는 意味를 Fig. 6으로 表現하였다.

次後에 論하려는 電位의 概念을 理解하는데 있어서 電子가 차있는 最高 level의 半均值 즉 Fermi 準位라는 用語만을 보면, 이것은 式中에서는 E_f로서 表現되어 있다.

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{RT}\right)}$$

4. 溶液中의 이온의 狀態

2章에서 말한 이온은 電氣를 띤 剛球라고 하였지만 이것은 眞空中에서 생각한 것이고 만약 이 剛球이온을 水中에 넣으면 어떠한 變化가 일어날까? 예를들면 나트륨이온을 水中에 넣는 경우를 생각하면, 물 分子自身이 ⊕의 전하와 ⊖의 전하를 兩端에 가지는 永久雙極子를 가지고 있으므로 나트륨이온의 둘레에는 물 分子의 配向이 일어난다. 이것을 水和이온이라 말하나 一般의으로 말하면 溶媒和이온이 생기는 것이다. (Fig. 7) 溶媒和의 強度는 電荷가 클수록 強하게 되므로 1價이온보다 2價이온, 2價이온보다 3價이온이 強한 溶媒和를 나타낸다. 같은 電荷의 경우는 그表面電荷密度가 클수록 強한 結果를 나타내므로 이온半徑이 작은 것이 그 表面電荷密度가 크고, 強한 溶媒和를 일으킨다. 이것들의 關係를 다음에 구체적으로 表示하면

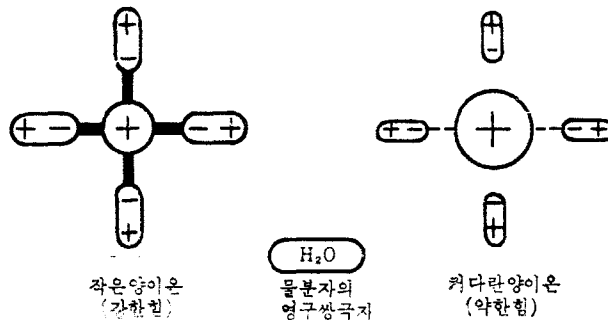


Fig. 7 溶媒和

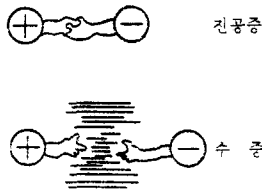
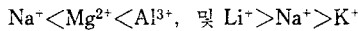


Fig. 8 Coulomb 引力에 미치는 誘導率의 效果



溶媒和가 强할수록 溶液中에서 安定하게 存在하므로 이것은 다음에 말할 電極電位와 大關係가 있다. 溶液中에 存在하는 이온은 \oplus 의 이온만은 아니고 같은 수의 \ominus 이온도 꼭 同伴하고있다.

그러므로 이 \oplus 와 \ominus 이온이 電氣의 힘으로 相互間 끌어당기며 結晶으로 되지 않으려면 그 電氣力을 弱화시킬 어떠한 作用이 必要하다.

지금 말한 溶媒和도 \oplus 이온과 \ominus 이온間을 멀리하는 作用이있으나 또 하나의 大作用은 溶媒의 誘電율의 效果이다. 2個의 電荷가 잡아당기는 힘 즉 Coulomb의 힘에 關係서는 다음의 法則이있다.

$$f = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}$$

ϵ : 誘電율
 r : 거리
 $e_1 e_2$: 電荷

이것은 \oplus 이온과 \ominus 이온과의 距離의 自乘에 反比例하고 誘電率에 反比例하는 것을 나타내고 있다. 溶媒로서의 물의 誘電率은 78이고, 같은 거리에 있는 眞空中과 水中에서의 2個의 電荷間의 引力은 後者に 있어서는 1/78으로 減少한다. 이와같이 이온이 安定하게 存在하는데에는 溶媒의 誘電率의 영향은 대단히 大인 것이다.

벤젠과 四鹽化炭素中에서 鹽類가 이온解離하지 않는 것은 이들 溶媒의 誘電率이 작기때문이고 反對로 물, Formamid 등은 많은 鹽類에 對하여 이온화溶解를 한다.

Table 2. 흔히 使用되는 溶媒의 誘電率

溶	媒	誘電率
metSanol	H ₂ O	78.54
ethanol	CH ₃ OH	32.63
for mamide	C ₂ H ₅ OH	24.3
monomethyformamide	HCONH ₂	109.5
dimethyformamide	HCONHCH ₃	182.0
dimethyl sulfoxide	HCON(CH ₃) ₂	26.6
ethye ether	(CH ₃) ₂ SO	46.6
benzen	(C ₂ H ₅) ₂ O	4.34
	C ₆ H ₆	2.27

Table 2에 몇가지 溶媒의 誘電率을 表示한다. 大體로 分子의대칭성이 좋은 것은 誘電率이 작고 形態가 비대칭성 임에따라 크게되는 傾向이 있으나 그 以外에도 溶媒가 水素結合을 갖는가의 여부에도 관계가 있다.

5. 金屬과 溶液과의 接觸에서 일어나는 현상

3章에서 말한바와 같은 構造를 가진 金屬이, 例를 들어 水中침지된 경우를 생각해보자. 金屬은 正의이온 (M⁺) 과 電子의 바다와의 集합이며, 한편 水中에는 M⁺ 이온은 전혀없고 따라서 金屬中の M⁺ 는 一部水中으로 나가려고한다. 그러나 金屬은 전기적 中성을 가지려 하기때문에 나가려하는 金屬이온을 잡아 당길 것이다.

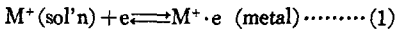
化學平衡의 概念에서 다루면 M⁺ 이온이 나갈려고하는 힘 (이것은 金屬中の M⁺ 이온의 濃도와 水中의 M⁺ 이온의 濃도와의 差에 比例한다) 과 金屬으로 다시 끌어당기는 힘 (이것은 金屬中の 電子雲의 濃도에 比例한다) 이 同等할때에 平衡에 도달한다(Fig. 9)



Fig. 9 金屬과 溶液과의 接觸

金屬의 電子雲의 濃도라함은 결국 金屬이 가지고 있는 電位이다.

化學平衡의 概念 따라서 다음과 같은 式을 생각하면



即 電子雲의 濃도와 溶液中의 金屬이온 사이에 어떤 關係式이 成立하는 것이 豫想된다.

Nernst는 電離溶壓이라는 概念을 使用하여 關係式을 유도하였다. 여기서는 統計熱力學에서 도입된 方法에 의하여 說明하도록 하자.

먼저 金屬中에 있는 이온 (M⁺)는 絶對 0°때 以外는

格子振動을하며 어떤 에너지를 갖는다. 그에너지는 各粒子에 均等하게 配分되지 않고 不均等하게 配分되어 있는 것이 統計熱力學에 依하여 나타나 있다. 이것은 均等하게 配分되는 것보다도 不均等하게 配分되는 편이 自然的으로 일어나기 쉽기때문이다.

예를들면 우리들의 所得도 지금까지 自由主義社會의 法則에 따라 全國民이 同等한 所得이 아니고 소득이 많은 사람과 적은 사람이있고 자연히 均衡을 保持하고 있는것과 같다. (Fig. 10)

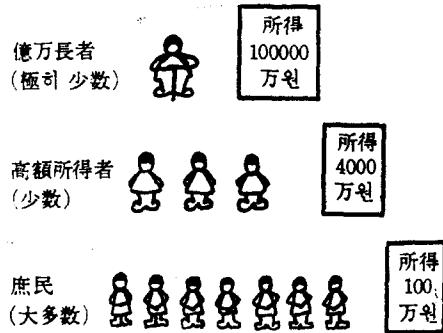


Fig. 10 自然界에서의 에너지 分布(自由主義社會에서의 個人所得과 비유한다)

에너지를 가진 粒子의 自然界에서의 分布는 Boltzmann 分布라는 規則에 따른다. 式으로 表示하면

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \dots\dots(2)$$

N₀는 全粒子數, N은 E의 에너지를 갖는 粒子數, k는 Boltzmann 常數라하고 T는 絶對溫度이다.

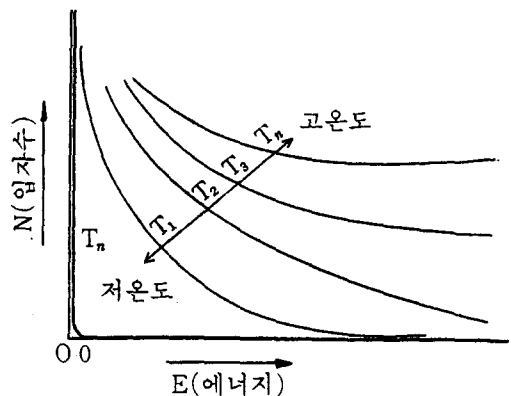


Fig. 11 Boltzmann의 分布

Fig. 11 은 이 關係式을 알기쉽게 表示한 것이다. 다 음 金屬格子中에 있는 이온의 에너지에 대하여 생각해 보자. 어떤 이온은 큰 에너지를 가지고 어떤 이온은 작은 에너지를 가지고있다. 格子에 붙잡아 두어야 될 만큼의 必要한 에너지를 E_L 라고하면 (2)式에 依하여 반드시 E_L 以上の 에너지를 가진 粒子가 存在할 것이다. 이 粒子는 格子를 떠나서 眞空中으로 나간다. 이와같은 것을 溶液中の 이온에 對해서도 생각할수있다. 이러한 경우는 4章에서 말한바와 같이 溶媒에 依하여 둘러싸인 이온이 그 속박을 떠나서 자유롭게 되기위한 에너지 E_s 를 생각하여 (2)式에 넣는다. 金屬의 格子를 떠나는 이온의 粒子數를 N_L 이라고, 溶媒로부터 이탈하는 이온의 粒子數를 N_s 라고하면

$$N_L = N_0 \exp\left(-\frac{E_L}{kT}\right) \dots\dots (3)$$

$$N_s = N_0' \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \dots\dots (4)$$

여기서 金屬과 溶液을 接觸시키면 界面에서 어떤 變化(이變化에 對하여 이제부터 말한다)가 일어나 平衡에 도달된다. 平衡에 도달된 後에는 아무變化도 일어나지않는다. 이것은 N_L 와 N_s 가 同等하게 되었다고 생각할 수 있다.

또한 가까운 例로 말하자면 우리나라 輸出과 輸入의 金額이 同等히 되어 貿易收支가 맞는것이 제일 安定한 經濟라고 하자, 차이가 심한 國勢間에서 貿易收支를 均衡 하려면 어떠한 정책이 必要하다. 그러므로 關係를 부가하고 制限을 한다.

金屬과 溶液과의 界面에서의 收支를 平衡시키기 위해서도 어떤 힘을 必要로하며 이것이 電位差라는 힘이다. E_L 과 E_s 라는 서로 다른 에너지 사이에서의 粒子移動의 收支를 맞게 하려는 정책은 이렇게하여 電位差 ϕ 라는 것을 알았다.

(3), (4)式을 同等히 놓으면

$$N_L = N_s = N_0 \exp\left(-\frac{E_L - Ze\phi}{kT}\right) = N_0' \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \dots\dots (5)$$

이 된다. 여기서 Z 는 이온의 荷電數, e 는 電子의 荷電. (5)式에서

$$\frac{N_0}{N_0'} = \exp\left(-\frac{(E_L - E_s) - Ze\phi}{kT}\right) \dots\dots (6)$$

$$\text{즉 } -\frac{E_L - E_s}{kT} + \frac{Ze\phi}{kT} = \ln \frac{N_0}{N_0'} \dots\dots (7)$$

여기서 E_L 과 E_s 는 金屬과 溶液에 對한 定數이므로 $E_L - E_s = ZeE_0$ 라 놓으면

$$-\frac{ZeE_0}{kT} + \frac{Ze\phi}{kT} = \ln \frac{N_0}{N_0'} \dots\dots (8)$$

여기에서 Nernst 의 式의 原形이 유도된다.

$$\phi = E_0 + \frac{kT}{Ze} \ln \frac{N_0}{N_0'} \dots\dots (9)$$

여기에서, 다시 N_0' 에 對하여 생각해보자. N_0' 는 溶液中の 이온의 數를 表示함으로 溶液의 濃度라고 생각해도 좋을 것이다. 특히 1 mole 에 있어서 粒子數의 比는 mole 濃度로 表示할수 있으므로 N_0/N_0' 는 溶液濃度 C 라고 생각해도 된다. 또 Boltzmann 定數 k 에다 1 mole 當의 粒子數 (Avogadro 數, 6×10^{23})를 곱한 것은 氣體定數 R 이고 1 mole 當의 電子의 電氣量은 Faraday 定數 F 이므로 kT/Ze 를 RT/ZF 로해도 값은 同等함을 나타내고 있다.

이리하여 電氣化學에서 잘 아는 Nernst 의 式이 유도되었다.

$$E = E_0 - \frac{RT}{ZF} \ln C \dots\dots (10)$$

또한 여기에서 이온 濃度 C 를 使用하였으나 正確하게는 나중에 나오는 活量을 使用하여야 된다.

이 式은 電極電位가 溶液의 이온 濃度の 對數에 比例한다는 것을 나타내고 있다. 比例定數 RT/ZF 는 自然對數를 常用對數로 고치기 위한 係數까지 合하여 常溫 (25°C)에서는 59/Z mV 이다. 溫度가 높아갈수록 이 係數는 크게된다. 이 電極電位는 界面의 어디에 存在하는지 그것을 다음에 表示한다.

6. 電氣 2重層이란 어떤 콘덴서일가

金屬과 溶液과의 界面에서는 이온의 흐름을 制限하는 힘, 즉 電極電位가 있기 때문이지만 이것은 이온 分布가 溶液의 界面가까이와 좀 떨어진 부분에서 서로 다르기 때문에 생긴다. 普通 均一相 中에서는 正이온과 負이온의 分布는 이주同等하지만 이 界面에서는 正負이온의 分布가 Fig. 12 와 같이 된다.

이 分布의 不均一한 相의 두께는 最初 1~5Å 정도라고 생각되었으나 실체는 境界가 不分明하므로 現在는 境界는 徐徐히 變化하고 있다는 model 에 依해서 說明되고 있다.

界面近方에서 電位の 傾斜는 急하고 좀 멀어질수록 완만하다. 이 電位の 傾斜는 대개 10⁶V/cm 라는 強한 것이다.

Fig. 12 中에서 電位の 傾斜가 途中에서 반대로 되고 있으나 이것은 꼭 반대로 되는 것이 아니고 때에 따라서는 똑같이 減少할 때도 있다. 이것은 粉體塗裝과 電氣泳動塗裝等에 있어서의 제타 (ζ) 電位와 關係하지만 여기서는 깊이 말하지 않으려 한다.

電氣 2重層은 正負의 電荷가 어떤 距離를 두고 對立하고 있으므로 外部로부터 荷電을 加해주면 거기에 荷

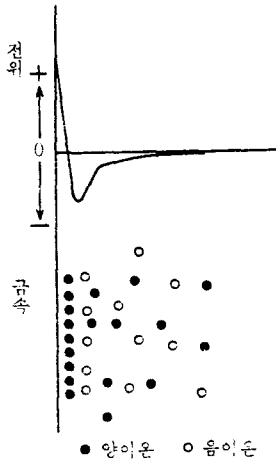


Fig. 12 金屬溶液界面에서의 이온의 分布

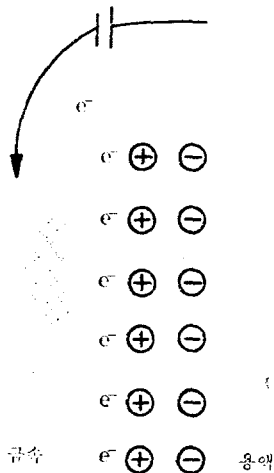


Fig. 13 電氣 2重層의 콘덴서 作用

電이 끌려서 荷電의 蓄積이 된다. 즉 콘덴서의 역할을 한다.

실제로 電氣의 方法에 依하여 이 靜電容量이 測定되고 있다. 그것에 依하면 靜電容量은 1cm^2 당 $10\sim 100\mu\text{F}$ 라는 큰 값이다.

여기서 留意할 것은 이런 큰 靜電容量이 있어도 兩極間에 걸리는 電位差는 겨우 1V 정도이므로 이것을 電解 condenser 로 使用할 수는 없다. 더구나 이 電氣 2重層은 適當한 電位差를 外部에서 加하면 전부 消失하여 버리는 것도 있기때문에 그때는 靜電容量도 zero 로 되도록하는 기묘한 作用을 하는 change potential 도 있

다. 전기 2重층이 완전히 소실해 버리는 電位를 zero charge potential (略하여 ZPC) 이라고 하는데 水銀에 對하여 特히 잘 調査되어있다. 電氣 2重層에 對해서는 界面電氣現象을 논할때 詳細히 언급 할것이며 여기서는 電極電位가 電氣 2重層內에 있다는 것만 明記해둔다.

7. 溶液의 電氣傳導는 무엇에 의해 일어나는가?

3章에서는 金屬內의 電氣傳導機構에 對하여 說明하였으나 溶液內의 電氣傳導機構는 이와는 전혀 別된다.

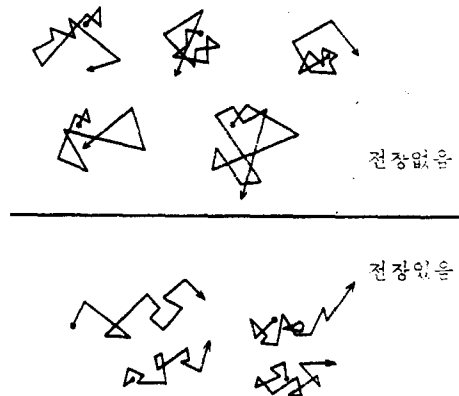


Fig. 14 電場의 영향 下의 이온의 運動

溶液內에는 正負의 이온이 存在하고 이것들은 普通 無秩序한 運動을 하고 있다. 그러나 外部에서 電場이 加해지면 各이온은 無秩序한 運動을 하고 있으면서도 전체가 어떤 方向으로 移動을 시작한다. 목장에서 자유로이 풀을 뜯는 양떼가 목장의 종소리에 일제히 움직이기 시작하는 모양을 생각한다면 이온의 이동 model 을 대체로 올바르게 이해할 수 있다. 이와같이 金屬中의 電子傳導와는 전혀 다른 機構로 설명된다.

溶液中에는 반드시 同數의 正이온과 負이온이 存在 하여야한다. (正確히 말하면 (이온의 電荷)×(粒子數)가 동일하게 된다) 이들 다수의 이온이 移動할때 相互間에 干涉을 하지 않을까 하는 疑問이 생길것이다. 濃厚한 溶液의 境遇는 影響이 없다고 말할 수는 없다. 그러나 氣體의 경우에 理想氣體를 假定하는 것과 같이 溶液의 경우에도 이온의 移動에 關한 理想溶液을 假定할수 있다. 이것은 희박용액이다. 이 희박용액 부터 생각해보자.

이온의 이동은 그대로 電氣의 흐름이므로 電氣傳導度로서 單位電場에 依한 이온의 이동속도를 定義할 수 있다. 이 速度를 U라고하고, 正이온에 對하여는 U_+ , 負이온에 對해서는 U_- 로 表示하기로 한다.

1cm 間に 1V의 電場을 加하였을때 一秒間에 進해해 가는 길이가 U_+ 또는 U_- 이다. 여기서 正負의 이온이 相互 아무干涉없이 電氣를 운반하면 이온의 移動速度와 電氣傳導度는 다음과 같다.

$$U = U_+ + U_- \dots\dots\dots(11)$$

$$\lambda = F(U_+ + U_-) \dots\dots\dots(12)$$

(但 λ 는 當量電導度)

이와같이 正負이온이 아주 獨立하여 電氣를 운반하는 原理를 이온의 獨立移動의 法則이라 한다.

이온의 移動의 速度는 얼마나 되나? 電子의 速度는 3×10^{10} cm/sec이지만 이온의 경우는 어떠한가. 단지

10^{-4} cm/sec의 order이다. 이렇게 느린 이온의 速度로서는 電氣를 加해서 實際로 電氣가 흐를때까지는 時間이 걸릴것이 아닐까? 그렇지않다.

Fig. 15를 보라. 金屬中の 電子는 전에도 말한바와 같이 金屬中을 自由로히 달리는 超特急列車다. 그리고 이온은 電極에서 電極間까지 一列로 連結된 貨物列車다. 電子보다는 무겁고 천천히 가지만 그래도 先頭가 1m가면 最後部도 1m가는 것은 變함없다. 電氣의 傳導하는 速度와 실제로 電氣를 운반하는 粒子의 速度와는 別個의 것이다.

이온의 移動速度는 그 重量과 크기에 關係가 있다.

Table 3 이온의 移動速度

cation	移動速度 cm/s	aniou	移動速度 cm/s
H ⁺	36.2×10^{-4}	OH ⁻	20.5×10^{-4}
K ⁺	7.61	SO ₄ ²⁻	8.27
Ba ²⁺	6.60	Cl ⁻	7.71
Ca ²⁺	6.16	NO ₃ ⁻	7.40
Mg ²⁺	5.50	ClO ₃ ⁻	7.05
Na ⁺	5.19	HCO ₃ ⁻	4.61
Li ⁺	4.01	CH ₃ COO ⁻	4.24

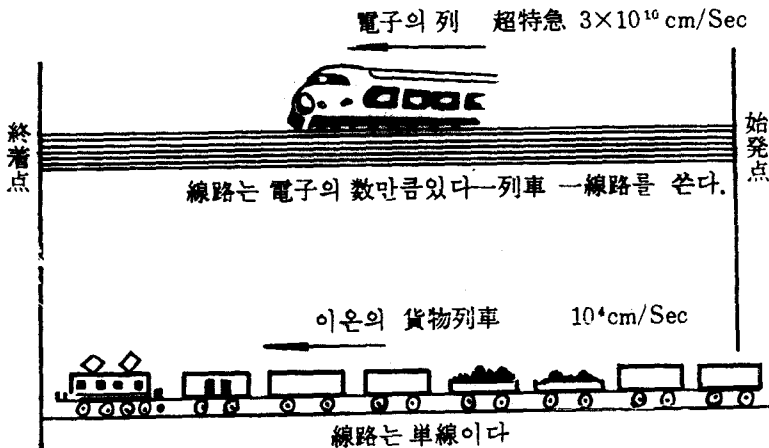


Fig. 15 電子傳導와 이온傳導機構의 차이

여기서 이온의 크기에 對하여는 잠간 說明이 必要하다. 그것은 溶液中에서의 이온의 크기라함은 4章에서 말한 溶媒和한 이온의 크기를 지적하지 않을 수 없다. 가령 알카리 金屬의 系列에 對하여 생각해보자.

이온 그대로의 크기는 勿論 $Li < Na < K < Rb < Cs$ 순서이다. 그러나 水中에서 溶媒和한 이온의 크기는 반드시 이순서가 아니고 오히려 $Li > Na > K$ 과 같이 되어

있다. 그래서 이온의 移動速度 즉 電氣傳導度(이것을 電導度라함)는 K가 제일크고 Li이 제일작다. 거기에 質量에 따른 差異가 있다. 同位元素이온에 있어서는 이온반경은 同等하지만 質量이다르다.

예를들면 水素 (H^+)와 重水素 (D^+) 이온에 對하여 보면 重水素이온은 水素이온의 2배의 質量을 가진다. 그래서 重水素이온의 電氣傳導度는 水素이온보다 작으

Table 4 이온電導度の 値

cation	ion 電導度 $\Omega^{-3}\text{cm}^2$	anion	ion 電導度 $\Omega^{-1}\text{cm}^2$
H ⁺	349.82	OH ⁻	197.6
K ⁺	73.52	OD ⁻	119
NH ₄ ⁺	73.4	Br ⁻	78.3
Ag ⁺	61.92	I ⁻	76.8
Na ⁺	50.11	Cl ⁻	76.34
Li ⁺	38.69	NO ₃ ⁻	71.44
1/2Ba ²⁺	63.64	HCO ₃ ⁻	44.5
1/2Cu ²⁺	56.6	1/2SO ₄ ²⁻	80
1/3Al ³⁺	63	1/4Fe(CN) ₆ ⁻	111

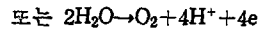
電導도를 나타낸다. 이 사실은 Table 4를 보면 잘 알 수 있다.

8. 固體內的 電氣傳導에는 어떤 種類가 있을까?

金屬은 水銀을 除外하고는 常溫에서는 固體이다. 金屬의 電氣傳導에 對하여서는 앞에서 說明하였으니 여기에서는 金屬以外的 固體에 對하여 說明하여보자. 간단한 實例을 들어서 固體의 傳導에 對하여 생각해 보자. 例로 묽은 黃酸의 溶液中에 다음의 電極을 注入하여 電解하는 境遇를 생각한다.

- (a) 탄소電極
- (b) 실리콘半導體電極
- (c) 알루미늄電極
- (d) 電極
- (e) 燒結한 磁性酸化鐵 (Fe₃O₄) 電極

이때에 anode로부터 酸素기체가 나오는 것은 (a)(b)(e)의 3개이고 (c)(d)에서는 기체는 나오지 않는다. 酸素개스가 나오는 것은 黃酸水溶液으로부터 電極으로 電流가 들어가 電極反應을 일으킨 것을 나타내고 있다.



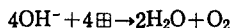
즉 이들 固體의 界面을 흐르는 것은 電子라는 것을 나타내고 있는 것이다. 그런데 (c), (d)의 경우 酸素 gas가 發生하지 않으면서 酸化皮膜이 생기는 것은 酸化皮膜中을 移動하는 것이 이온이 아니면 生成과정을 설명할 수가 없다. 그것은 이온이 移動하지 않으면 酸化皮膜은 두껍게 성장하지 못하기 때문이다. 따라서 固體中을 移動하는 것에는 電子와 이온이 있다는 것을 알 수 있다.

여기서 다시 電極 (b)에 對하여 觀察해 보자 어떤것을 使用하느냐에 따라서 浴電壓(또는 過電壓)이

Table 5 電氣傳導의 分類

荷 電 粒 子		記 號
*	*	e
	hole	·
	anion	A ⁻
	cation	K ⁺
	anion	□ ⁺
	cation	□ ⁻

현저하게 差異가 있다는 것이 알려져있다. 實驗하여보면 P型半導體를 使用하면 浴電壓이 제일 낮고 容易하게 電解로 酸素를 發生시킬수있다. P型半導體中에는 움직이기 쉬운 hole이 多數이기 때문에 이것이 電氣를 운반하고 酸素 가스發生에 한 역할을 한다고 생각할수 있다. hole을 田의 記號로 表示하면 反應式은 다음과 같다.



이런 境遇 電氣를 운반하는데 중요한 役割을 하고 있는 것은 電子가 빠져나간 구멍 즉 穴 hole이고 電子도 이온도 아닌 것이다. 金屬이 典型的인 電子傳導를, 溶液이 典型的인 이온 傳導를 가리키는 것에 對하여 固體는 더 複雜한 傳導機構가 있다. 실리콘은 그의 一例에 지나지 않는다.

固體中の 電氣傳導에 對하여 먼저 分類를 해보면

Table 5와 같이 6種類의 基本型이 있다.

Fig. 16은 酸化티타늄의 n型半導體의 model (格子間에 餘分の ⊕와 e가 있다 ⊕는 움직이지 않지만 e는 움직일수 있다)

一般으로 Table 5의 6種類의 電氣傳導가 모두 關與하여 傳導가 可能하지만 物質에 따라서 그中에 어떤 하나가 중요한 役割를 하고 있는 것이 많다. 따라서 이와 같은 예를 들면서 설명하여 보자.

9. 固體中の 電氣傳導의 實例

9-1 티타늄의 酸化皮膜(電子傳導體, n型半導體型)

티타늄을 陽極酸化하면 紫色에서 灰色의 皮膜이 생긴다. 이 皮膜은 初期에는 이온 電導를 하여 皮膜이 성장하여도 즉시 完全히 電子傳導體로 變質하여 아직 皮膜은 성장하지 않는다. 생긴것은 TiO₂이고 그 特性은 n型半導體라고한다. 하여간 움직이기쉬운 電子는 많으나 hole은 極히적다. 이 TiO₂의 耐藥品性(불화수소산 以外에는 침식되지 않는다)과 電子傳導性을 利用하여 도금할때 鍍液과 anode bag의 材料로서 使用되고 있다.

그러므로 耐藥品性이 있어도 이온電導性의 탄탈에서는 이러한 利用은 되지 않는다.

反對로 TiO₂의 電子傳導性에 依하여 티탄電解콘덴서의 實用까지는 되지 않았다.

酸化티타늄이 n型半導體로 되는 理由는 金屬티타늄이 과잉으로 들어간 結果, 남은 電子가 自由電子로 되어서 n型半導體로 된다고 說明되고있다.

9-2 실리콘半導體(hole傳導, P型半導體)

앞에서 例示한 것과같이 실리콘의 P型半導體가 있으나 다른 實例로서 스텐레스鋼 表面에 存在하는 얇은

酸化皮膜도 P型半導體의 性格을 가지고 있다.

但 스텐레스鋼의 酸化皮膜은 티타늄의 酸化皮膜과 같이 耐藥品性은 강하지않으므로 이 hole傳導를 利用하려고 電極에 使用해도 酸化皮膜이 溶解할때가 있다. 遷移金屬으로서 特히 鐵, 니켈, 크롬, 망간 등의 酸化物皮膜은 P型半導體를 만들기 쉽고 소위 不動態皮膜이 되는 點은 이들 金屬의 特性일 것이다. 酸化티타늄의 境遇에는 反對로 酸素가 과대하게 들어있는 關係로 結合電子의 不足이 생겨서 P型半導體로 된다.

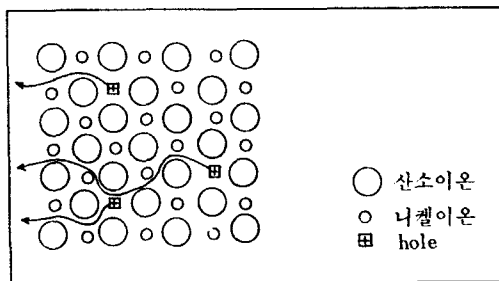


Fig. 17 酸化니켈의 P型半導體의 model (anion이 過大하게 들어가나 格子間에 들어갈수 없기 때문에 相對的으로 cation이 작아진다. cation이 없는 곳에 hole이 存在한다.)

9-3 Anion에 依한 傳導

固體中에서 anion은 一般으로 cation보다 크기 때문에 結晶格子의 사이를 自由로히 運動하기 어렵다. 그러므로 anion의 移動은 전혀 일어나지 않는다. But cation반경이 큰 탄탈, 텅스텐 등의 酸化物의 境遇에는 아주 소수이지만 anion이 運動하고 있는 것이 알려져 있을 뿐이다. (Fig. 18)

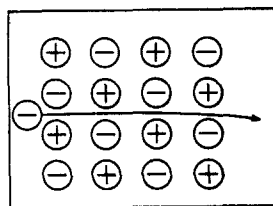


Fig. 18 Anion의 移動에 依한 電氣傳導의 model (anion과 cation의 크기가 비슷할때 일어난다)

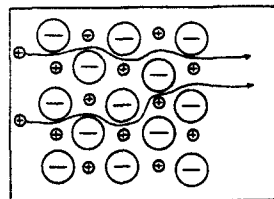


Fig. 19 Cation의 移動에 依한 電氣傳導의 model

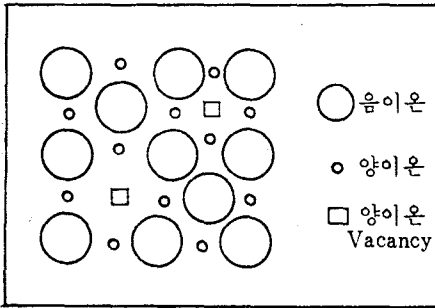


Fig. 20 Anion 空孔의 model

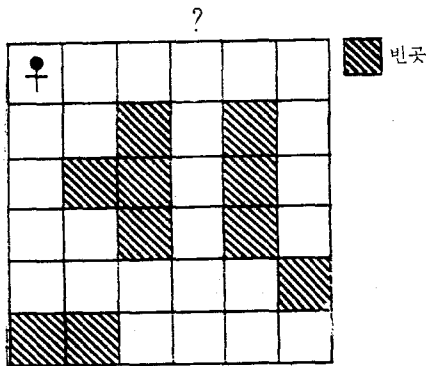


Fig. 21 퀴즈(퍼즐)

9-4 알루미늄의 酸化皮膜(cation에 의한 傳導)

알루미늄, 탄탈에 의한 傳導를 表示한다. 이것은 酸素이온에 比하여 cation 半径이 작은 까닭이다. 이때에 움직이기 쉬운 cation 은 格子間을 이리저리 움직인다. (Fig. 19)

따라서 電氣傳導體는 普通 格子間이온의 數에 比例한다. 또한 格子間에 餘分의 金屬이온 이 存在하는 까닭에 普通은 金屬과 同형이고 앞에 말한 n型半導體와 일치하는 性質을 가지고 있다. 다른 點은 金屬이온이 움직이기 쉬우나 또는 電子가 움직이기 쉬우냐가 問題일뿐이다.

티타늄의 酸化物은 이렇게하여 anion 에 의한 電氣傳導로부터 原子에 의한 傳導로 變化한다.

9-5 니켈의 酸化皮膜(이온空孔에 의한 傳導)

金屬酸化物은 完全無缺한 結晶構造를 가지고 있는 것이 아니고 많은 構造缺陷을 가진 것이 普通이다. 그중에 anion 이 있어야 될곳이 缺損된 處를 anion 空孔이라고, 이것은 A⁻이온이 있어야 되는 것이 없기

때문에 마치 프라스(+)電氣를 가진 空孔 □⁺가 그 位置를 占有하고 있는 것과 電氣적으로 等價하다고 생각할 수 있다.

앞서의 電子에 對한 hole 을 생각했던 것과 같다 (Fig. 20)

$$e + \square \rightarrow \text{null 소멸}$$

$$A^- + \square^+ \rightarrow \text{null 소멸}$$

따라서 cation 空孔에 對하여서도 똑같이 말할 수 있다.

$$K^+ + \square^- \rightarrow \text{null 소멸}$$

이리하여 假想的인 이온 空孔의 電荷 □⁺·□⁻가 移動하는 것에 의한 電氣傳導가 關與하는 경우가 실제로 많이 존재한다. 여기서 Fig. 21 에 表示되어 있는 game 에 對하여 생각하여 보자.

이 game 은 四角內의 말판을 하나하나 움직여서 左上의 印이 붙는 말판을 定해진 場所까지 움직이는데 제일 작은 回數로 이것을 할려고 한다. 여러분 몇회로서 移動시킬 수 있을까요. 이런 方法이 空孔의 移動에 따른 電氣전도의 model 을 잘 나타내고 있다. 실제로는 正이온과 負이온의 2種類가 있고 正이온이 있어야 될 位置에 負이온을 움직여가는 것은 대단히 큰 에너지가 必要하므로 Fig. 21 game 과 같이 간단히 말판을 1個 1個 움직일 수는 없다.

그러나 이와같이 해서 空孔에 의한 電氣傳導는 結果적으로는 이온이 移動한 것과 완전히 같게 된다. 9-3 9-4에서는 이온이 格子사이를 돌아다니는데 대하여 여기서의 移動은 格子點의 위를 하나 하나씩 점유하면서 움직이기 때문에 이온이 크다해도 移動할 수 있다. 여기에 列舉한 니켈表面의 酸化膜은 cation 空孔의 移動에 따른 電氣傳導를 나타내고 있다는 것이 알려져 있다. 그밖에도 몇개의 例가 있지만 個個의 例는 그다지 重要하지 않으므로 一般의인 것만 말하고자 한다.

그것은 固體中の 이온 電導體는 溶液中の 이온電導度에 比해서 엄청나게 작은 것이다. 水溶液의 比電導度가 10⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹의 크기인데 對해 固體의 그것은 10⁻⁶Ω⁻¹cm⁻¹보다 작다. 그것은 固體中에서는 이온이 格子點에 속박된 있고 移動할 때는 하나하나 格子의 속박을 斷切하면서 움직이지 않으면 안되는 까닭이다. 高溫으로하면 格子間의 이온도 格子缺陷의 數도 增加하므로 電氣를 통하기 쉽게 한다.

그리고 溶融狀態로 되면 溶液하고 똑같이 大端히 잘 電氣를 통하게 한다.

이와같이 高溫으로 될수록 電氣를 잘 통하게 하는 것이 실은 金屬의 늑이 成長하는 것과 깊은 關係가 있으나 이 實例에 對하여서는 項을 바꾸어서 말하고자 한다

고체의 이온電導성은 最近 特히 脚光을 받기 시작한 分野이고 지금까지의 電氣化學의 教科書에는 그다지 記載되 있지 않았기에 特히 詳細히 解説을 하였다.

10. 氣體의 電氣傳導

氣體는 普通은 良好한 絶연체이고 電氣를 통한다는 것은 생각할 수 없지만 氣壓을 낮게 한다든지 高溫, 高壓으로 하면 電氣를 통하게 된다.

放電管과 같이 數 mmHg 以下의 氣壓으로하면 電子가 잘 움직이게 되어서 소위 glow 放電의 色을 나타내면서 電氣가 흘러간다. 이것은 電子 전류이므로 電極에서는 아무런 化學變化가 일어나지 않는다.

네온싸인의 光線은 여러분이 좋아하는 것이다. (특히 술을 좋아하는 사람) 그러나 이번에는 아주 高溫(數千度以上)에서 高壓으로하면 氣體는 電子와 이온으로 分離된채 混合物로서 存在하게 된다. 이것은 프라스마(plasma)라고 불리우며 電子傳導와 이온電導의 양면을 나타내게 된다. (Fig. 22)

이온電導에 依하여 化學變化가 일어나서 電極은 消

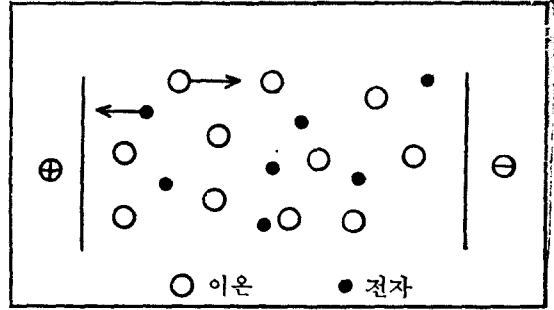


Fig. 22 氣體프라스마

耗되거나 化學變化를 한다.

이것은 또 이온을 電極에 衝突시켜서 電極表面을 조금씩 깎는 것과같은 加工에도 응용된다. 그리고 最近에는 plasma를 使用한 金屬表面의 etching이나 硬化질화等도 試驗的으로 行해지고있다. 그러나 기체의 電氣化學은 따로 放電化學이라고하는 分野에서 취급하고 있고, 普通의 電氣化學에서는 취급되지 않으므로 여기에서도 分類하는 정도로 그치고저 한다.