

전기이중층의 임피던스 파라미터

I. 백금전극을 사용한 전해셀 임피던스 파라미터의 결정방법

黃金小[†] · 金恩植^{*}

부산수산대학 응용화학과

^{*}부산대학교 자연과학대학 화학과

(1985. 6. 13 접수)

Impedance Parameters of Electrical Double Layer I. A Determination Method of Electrolytic Cell Impedance Parameter on the Platinum Electrode

Kum-Sho Hwang[†] and Un-Sik Kim^{*}

Department of Applied Chemistry, National Fisheries
University of Pusan, Pusan 608, Korea

^{*}Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Pusan National University, Pusan 607, Korea

(Received June 13, 1985)

요 약. 본 연구는 임피던스 파라미터(전기이중층 내의 미분용량 C_d , 용액저항 R_o , 전하이동저항 R_t , 및 흡착유사용량 C_ϕ)를 결정하기 위해 정확한 측정식을 얻는데 주력한다. 정현파가 정상상태에 있을 때 복소수함수 ω 중의 허수부분만을 응용하여 구한 전체임피던스식은 낮은 주파수에서 $|Z_{LF}| = 1/\omega_1 C_\phi \sqrt{1+\omega_1^2/\omega^2}$ 에, 높은 주파수에서는 $|Z_{HF}| = \omega_2 / (\omega_1 \omega_3 C_\phi) (\omega^2 + \omega_2^2) \sqrt{(\omega^2 + \omega_2 \omega_3)^2 + (\omega_2 \omega - \omega_3 \omega)^2}$ 에 따름을 나타낸다. 이들 임피던스 파라미터의 계산에 필요한 전체임피던스, 위상각 및 셀전류값을 0.5M Na₂SO₄ 또는 1M NaCl, 19.373‰ 해수, 1M HCl, 1M KNO₃ 지지전해질과 이들의 지지전해질내에 각각 10⁻²M KI 또는 60mM DBNA를 첨가하여 200~6000Hz 범위에서 실험적으로 측정하였다. 본 연구에서 유도한 식은 임피던스 파라미터 C_d , C_ϕ , R_t 및 R_o 의 값들이 각각 15~40μF/cm², 162~758μF/cm², 11.5~57.6ohm·cm² 및 0.5×10⁻²~4.1×10⁻² ohm·cm²임을 보여준다.

ABSTRACT. This study is focused on the correct measurement of the equations for the determination of the impedance parameters—the differential capacity of the double layer C_d , solution resistance R_o , transfer resistance R_t , and adsorption pseudocapacity C_ϕ . The application of only an imaginary part of complex function of ω at the sinusoidal steady state indicates the following equations of total impedance: at low frequency $|Z_{LF}| = 1/\omega_1 C_\phi \sqrt{1+\omega_1^2/\omega^2}$, at high frequency $|Z_{HF}| = \omega_2 / (\omega_1 \omega_3 C_\phi) (\omega^2 + \omega_2^2) \sqrt{(\omega^2 + \omega_2 \omega_3)^2 + (\omega_2 \omega - \omega_3 \omega)^2}$. The values of the total impedance of cell, phase angle, and cell current that are necessary for the calculations of impedance parameters were experimentally measured from 200 to 6000Hz for the following supporting electrolytes, 0.5M Na₂SO₄, 1M NaCl, 19.373‰ sea water, 1M HCl, 1M KNO₃ and for 10⁻²M KI and 60mM DBNA

(Di-iso-butylnitrosoamine) in these supporting electrolytes. The derived equations in this study shows that the values of impedance parameters of C_d , C_p , R_t and R_p are $15\sim 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $162\sim 758 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $11.5\sim 57.6 \text{ ohm. cm}^2$ and $0.5\times 10^{-2}\sim 4.1\times 10^{-2} \text{ ohm.cm}^2$ respectively.

1. 서 론

금속과 전해질 용액간에 생성된 전기이중층은 조밀층(compact layer)과 확산층(diffuse layer)으로 구성되어 있어서 이 두 층에 대한 연구¹⁻⁶가 오래전부터 수행되어 왔다. 그러나 실제에 있어서 간단한 Gouy Chapman의 수정된 이론⁷⁻⁸을 가지고 실험치와 비교해 보아도 상당히 일치하지 않는다. 이와 같이 이론과 실험결과가 상호간에 잘 맞지 않는 것은 무엇보다도 조밀층이 생겨서 내부 헬름홀츠층에서 하전을 띤 금속표면에 용매 및 이온들의 흡착이 쿠울롱힘, 반데르발스힘 및 화학적 힘 등에 의하여 하나의 전기용량 구실을 하며, 계면내에서의 분자 및 이온들의 성질 및 구조 등이 복잡다단하므로 잘 규명되지 않고 있다⁹. 실험에 사용한 용액이 진하면, 대부분의 전해질의 경우, 미분용량에 확산층의 기여는 고려하지 않아도 좋다¹⁰.

그렇지만 조밀층에서의 값을 얻기 위해 최초로 Matsuda¹¹는 평면적극을, Delmastro와 Smith¹²는 정현파를 사용하여서 구형전극과 용액간의 이중층의 용량을 구한 바 있다. 최근에 Britz¹³는 $0.5M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 수용액을 정전압 조건하에서 정현파를 사용함으로써 실제의 등가회로는 복잡하지만 간단한 dummy cell을 구성하는 것으로 가정하고, 독자적으로 임피던스 보릿지를 만들어 정현파의 주파수 변화에 따른 임피던스를 측정하고, 이중층내의 미분용량과 용액간의 저항을 각각 구했다. 그러나 이 값은 실제값과 상당히 다른 값이었다. 또한 Power와 Caldwell¹⁴은 정전압 조건하에서 구형파를 사용하여 전기용량의 연속측정이 가능한 기기를 제작하였으며, 이들도 실제의 등가회로는 복잡하지만, 측정셀의 이중층용량이 전체임피던스의 유일한 용량 성분요소라고 가정하여 구형파의 높이를 측정함으로써 이중층내의 미분용량을 구한 바 있다. Harrison¹⁵은 $1M$ 염산 수용액에서 백금전극 표면으

로부터 수소기체가 발생할 때, 보편적으로 잘 알려진 등가회로¹⁵를 사용하여 최초로 정전압 조건하에서 일어난 임피던스-전위의 데이터를 분석한 바 있으며, 평형상태에서 셀 임피던스는 실수와 허수부분으로 구성된 식을 사용하여 여러 주파수에 따른 실수부분(X-축)과 허수부분(Y-축)으로 임피던스를 도시해서 그 그림으로부터 임피던스 파라미터를 구했다. 그러나 전기이중층내의 피복량과 함수관계가 있는 흡착유사용량 C_p 는 구하지 못하였다.

본 연구에서는 전기이중층내의 조밀층(계면 흡착상¹⁷)을 해석하기 위한 임피던스 파라미터(이중층내의 미분용량 C_d , 용액저항 R_p , 전하이동저항 R_t 및 흡착유사용량 C_p)를 낮은 주파수 범위와 높은 주파수 범위에서 구할 수 있는 새로운 식(정상상태에서 정현파는 허수부분만으로 표현된다고 가정)을 유도하였다. 이들 식의 계산에 필요한 셀의 전체 임피던스, 위상각 및 셀전류 값을 실험적으로 측정하였다. 새로 유도한 식으로부터 얻어진 임피던스 파라미터 값의 타당성을 검토하였다.

2. 이론 및 계산

정전압제로 셀에 공급된 전위는 일부가 전기이중층의 용량을 충전하는데 쓰이고, 다른 일부는 faradaic 반응을 일으키는데 소모된다. 전극과 용액의 계면을 지난 전류는 (1)식과 같이 faradaic 성분의 전류(첫번째 항)와 non-faradaic 전류의 합으로 표시된다.

$$i = f(E_s, C_i) + C_d \frac{dE_s}{dt} \quad (1)$$

C_i 는 이중층밖에서의 i 종의 농도이고, C_d 는 이중층의 용량이다. 그리고 dE_s/dt 는 이중층의 용량을 지남으로서 생긴 전위의 변화속도이다. (1)식에서 이중층 용량의 변화는 일정전위의 교류를 사용함으로써 측정할 수 있다¹⁸⁻²⁰. 그러나 원리상 수은 전극과는 달리 교체전극을 사용하여

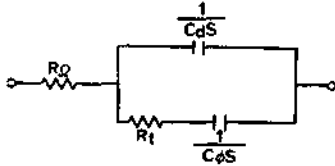


Fig. 1. Aperiodic equivalent circuit for an electrode at which the faradaic process is adsorption-coupled charge transfer.

서 전기 이중층내의 용량을 측정하는 것은 그렇게 쉬운 일이 아니다¹⁵.

본 실험에서 가정한 등가회로¹⁵(Fig. 1 참조)는 저항과 용량성분으로 되어 있으므로, 외부 교류 전원으로 부터 일정전위를 쉼에 공급할 때, 백터 성분인 전체 임피던스는 Britz의 방법으로 측정되고, 이 측정값을 써서 다음과 같이 전기 이중층내의 저항 및 용량성분들을 각각 구한다. 전체 임피던스는 실수와 허수성분의 임피던스로 구성되어 있으며, 이 임피던스는 하나의 복소수 함수이다.

Fig. 1의 전체 임피던스 $Z(S)$ 는 (2)식으로 나타낼 수 있다¹⁵.

$$Z(s) = R_0 + 1 / \{ C_d S + 1 / (R_t + 1 / C_\phi S) \} \quad (2)$$

여기서 R_0 는 용액의 저항, C_d 는 이중층의 미분용량, R_t 는 전하이동저항, C_ϕ 는 흡착유사용량(adsorption pseudocapacity)이고, S 는 복소수함수이다. 저주파를 사용하는 경우 $\frac{1}{C_d S} \gg R_t + \frac{1}{C_\phi S}$ 이므로 전체 임피던스 Z_{LF} 는 (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z_{LF} = R_0 + R_t + \frac{1}{C_\phi S} \quad (3)$$

단,

$$R_0 + R_t = \frac{1}{\omega_1 C_\phi} \quad (4)$$

여기서 $\omega = 2\pi f$ 이고, f 는 주파수이다. (3)식과 (4)식으로부터 (5)식을 얻는다.

$$Z_{LF} = \frac{S + \omega_1}{\omega_1 C_\phi S} \quad (5)$$

S 는 실수와 허수부분으로 구성되지만, 교류파가 사용될 때는 허수부분²¹만 유용하므로 $S =$

$j\omega = j2\pi f$ ($j = \sqrt{-1}$)이고, 이 값을 (5)식에 대입하면 (6)식과 같이 된다.

$$Z_{LF} = \frac{(j\omega + \omega_1)j}{(\omega_1 C_\phi j\omega)j} = \frac{1}{\omega_1 C_\phi \omega} (\omega - \omega_1 j) \quad (6)$$

위상 각변화 θ 와 Z_{LF} 는 $Z_{LF} = |Z_{LF}| < \theta$ 관계에 있으므로 실제 측정되는 전체 임피던스 $|Z_{LF}|$ 는 (7)식과 같이 된다.

$$\begin{aligned} |Z_{LF}| &= \frac{1}{\omega_1 C_\phi \omega} \sqrt{\omega^2 + \omega_1^2} \\ &= \frac{1}{\omega_1 C_\phi} \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{\omega^2}} \end{aligned} \quad (7)$$

고주파가 사용된 경우, $C_\phi \gg C_d$ 이므로 (2)식으로부터 전체 임피던스 Z_{HF} 는 (8)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Z_{HF} &= R_0 + \frac{C_\phi S R_t + 1}{C_\phi S + C_d C_\phi S^2 R_t + C_d S} \\ &= \frac{C_d S R_0 R_t + R_0 + R_t}{C_d R_t S + 1} \end{aligned} \quad (8)$$

단, (8)식에서 C_d 는 C_ϕ 와 다음의 관계를 갖는다.

$$C_d = \frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_2 \omega_3 - \omega_2^2} C_\phi \quad (9)$$

실험이 가능한 주파수 범위에서 가장 낮은 주파수에서 실효치 전류 I 와 실효치 전위 E 를 구하면, 실효치에서의 C_ϕ 는 (10)식으로 나타낼 수 있다.

$$C_\phi = \frac{I}{2\pi f E} \quad (10)$$

그리고

$$R_t C_d = \frac{1}{\omega_2} \quad (11), \quad R_0 R_t C_d = \frac{1}{\omega_1 \omega_3 C_\phi} \quad (12)$$

(4), (9), (11) 및 (12)식을 (8)식에 대입함으로써 (13)식을 얻는다.

$$\begin{aligned} Z_{HF} &= \frac{S}{\omega_1 \omega_3 C_\phi} + \frac{1}{\omega_1 C_\phi} \\ &= \frac{S}{\omega_2} + 1 \\ &= \frac{\omega_2}{(\omega_1 \omega_3 C_\phi) (\omega^2 + \omega_2^2)} \\ &= \frac{1}{\{ (\omega^2 + \omega_2 \omega_3) + (\omega_2 \omega - \omega_3 \omega) j \}} \end{aligned} \quad (13)$$

Table 1. Total cell impedances and phase angles obtained from the variations of frequency on the Pt-electrode in 1M KNO₃ at 13~13.8°C

Frequency (Hz)	Impedance Z	Cell current I(mA)	Cell voltage E(mV)	Phase angle θ
200	56.3	4.81	389	58.32
250	51.8	5.52	390	60.59
300	45.5	6.19	390	59.64
350	42.0	6.72	390	59.79
400	39.5	7.07	390	58.82
500	34.5	8.10	390	58.21
600	31.0	8.89	390	56.39
700	28.3	9.72	390	55.46
800	30.0	9.40	390	56.47
900	27.3	10.08	390	54.13
1K	25.5	10.61	390	55.21
1.2K	23.0	12.52	390	53.27
1.5K	20.5	13.22	390	50.59
2K	17.3	15.41	390	60.00
2.6K	15.5	17.25	391	44.89
3K	14.3	18.38	391	42.52
4K	12.5	20.79	394	37.74
5K	11.5	22.49	395	35.71
6K	11.0	24.22	395	32.41
7K	10.5	24.75	394	27.81
8K	10.0	25.39	390	27.29
9K	10.0	25.67	385	26.09
10K	9.7	25.74	379	24.24
12K	7.5	16.26	236	20.34
20K	9.5	9.90	130	13.71
30K	10.7	6.72	86	7.18
40K	11.7	4.99	65	5.81

따라서 고주파에서 실제 측정되는 전체 임피던스는 (14)식과 같다.

$$|Z_{HF}| = \frac{\omega_2}{(\omega_1\omega_3C_d)(\omega^2 + \omega_2^2)} \sqrt{(\omega^2 + \omega_2\omega_3)^2 + (\omega_2\omega - \omega_3\omega)^2} \quad (14)$$

편리하게도 ω , ω_1 , ω_2 및 ω_3 값들을 알 때, (7)식과 (14)식을 사용하여서 R_0 , R_s , C_d 및 C_d 를 각각 구할 수 있으며, 본 이론의 장점은 이중층의 미분용량 C_d 와 흡착유 사용량 C_d 를 보다 정확히 구함으로써, 전기 이중층의 계면내에서 이온 및 분자들의 흡착성질 및 구조등을 설명하는 데 있다.

Table 2. Total cell impedances and phase angles obtained from the variations of frequency on the Pt-electrode in 10⁻²M KI+1M KNO₃ at 15°C

Frequency (Hz)	Impedance Z	Cell current I(mA)	Cell voltage E(mV)	Phase angle θ
200	117.0	2.40	390	69.18
250	100.0	2.83	390	69.58
300	87.0	3.25	390	68.82
350	76.5	3.63	390	68.75
400	69.5	3.96	390	68.47
500	58.8	4.67	390	67.39
600	50.5	5.42	390	66.49
700	44.5	6.15	390	65.36
800	40.0	6.82	390	64.62
900	36.5	7.42	390	63.59
1K	34.5	7.81	390	64.69
1.1K	32.3	8.41	390	62.86
1.2K	30.0	8.98	390	61.57
1.35K	27.5	9.81	390	60.16
1.5K	26.3	10.57	390	58.03
1.7K	23.5	11.38	390	56.97
2K	21.3	12.64	390	53.65
2.4K	19.0	14.11	390	51.43
2.6K	18.3	14.92	390	48.92
2.8K	17.3	15.49	390	48.50
3K	16.8	16.12	390	46.47
3.2K	16.3	16.48	390	41.91
4K	14.5	18.35	389	40.24
4.8K	13.5	19.73	388	35.49
5.5K	13.0	20.44	383	34.19
6K	12.8	20.79	381	33.17
7K	12.2	21.43	378	28.82
8K	12.0	21.85	371	26.54
9K	11.7	21.92	365	24.99
10K	11.5	21.88	359	23.06
15K	11.7	20.58	323	18.38

본 연구에 사용된 셀-정전압계가 closed-loop transfer function^{21~23}을 갖기 때문에 주파수 변화에서 제어계(control system)의 기능은 늘 변치않고 일정하다.

Table 1과 Table 2와 같이 주파수 변화에 따라 셀전류와 phase angle의 변화를 측정하면, 주어진 주파수 범위내에서 크기(magnitude, $20 \log \frac{I}{I_{ref}}$)와 위상각을 Fig. 2와 같이 Bode diagram^{21~23} 방법으로 나타낼 수 있다.

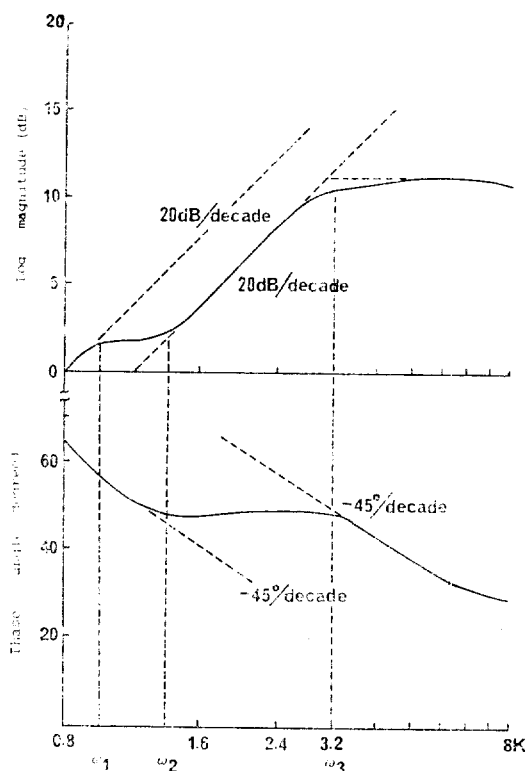


Fig. 2. Closed-loop response of potentiostat having proportional-plus-integral control action.

즉 주파수가 증가함에 따라 dB의 크기는 20 dB 속도로 증가하는 반면에 위상각은 -45° 의 shift를 보여주므로 이와같은 특성을 나타내는 주파수 범위에서 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 값을 각각 구한다 (Fig. 2 참조).

이렇게 구한 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ 와 실효값 C_ϕ (10식 참조)를 (7)식과 (14)식에 대입하고 Fig. 3의 전산프로그램을 이용하여 $\log Z$ 대 $\log \omega$ 를 plot한다. 이 plot으로부터 R_s, C_d 및 C_ϕ 를 각각 구하고 (Fig. 4 참조). 이들 값과 (12)식으로부터 R_2 를 구하였다.

3. 실험

3.1 시약

본 실험에서 사용한 $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}, \text{HCl}, \text{KNO}_3, \text{KI}$ 및 DBNA는 시판하는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였으며, 염소량 19.373%의 표준해수(Institute of Oceanographic Sciences,

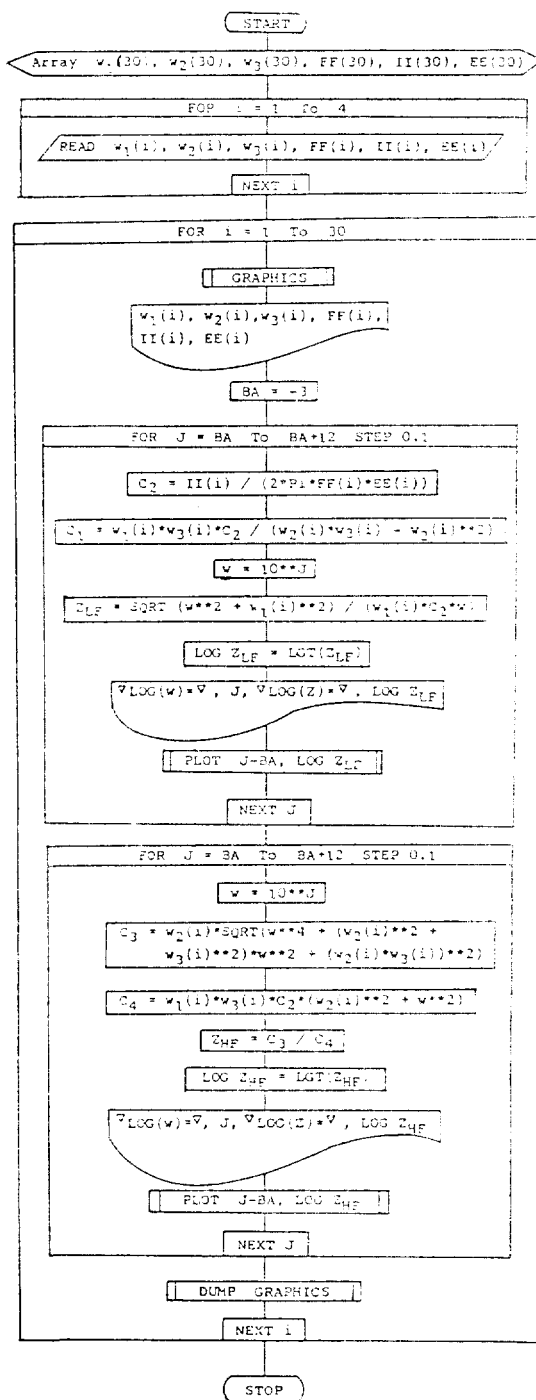


Fig. 3. Flow chart.

Wormley, Goadalming, Surrey, 영국)를 구입해서 사용했다.

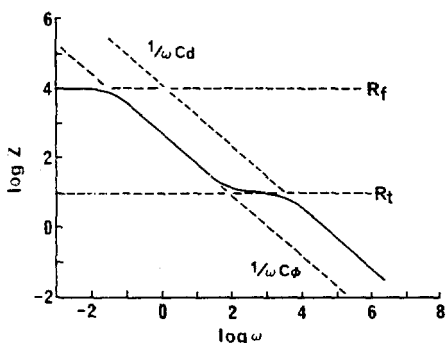


Fig. 4. Log Z vs. log w plot to obtain C_ϕ , C_δ , C_τ , and R_f in this aperiodic equivalent circuit.

3.2 기 기

(1) 전극 : ① 평면의 백금전극(Beckman 39273 : 미국), ② 나선형의 백금전극(시중 구입품), ③ S.C.E. (Beckman 39005 : 미국), ④ Ag/AgCl 전극(제작품)

- (2) 기능발생기 : (Iwatsu PG-330 : 일본)
- (3) 정전압기 : (EG&G Model 363 : 미국)
- (4) 임피던스 브릿지(제작품)
- (5) 표준저항상자(Shimadzu No. 8147, No. 8138 : 일본)
- (6) 싱크로스코우프(Iwatsu SS-5410 : 일본)
- (7) 컴퓨터(Extended basic HP 9845 : 미국)

3.3 측정방법

0.5M 또는 1M 지지 전해질 120ml 와 반응물질 $1 \times 10^{-2}M$ KI 또는 60mM DBNA 을 측정용기에 넣고 전극들을 고정하였다.

보조전극(나선형 백금전극)은 가능한 분극전극(평면 백금전극)으로부터 멀리하였고, 비분극전극(S.C.E. 또는 Ag/AgCl)을 넣은 용기를 실험 온도 $12 \sim 16^\circ C (\pm 0.1^\circ C)$ 에서 항온시켰다. 다음에 정제된 질소가스를 5분 동안 통하였다. 용액이 안정되었을 때, 기능 발생기로부터 일정주파수의 교류를 정전압기에 입력시키고, 다음에 정전압기로부터 정전압을 셀에 공급한 후, 주파수 변화에 따른 임피던스의 변화를 알기 위하여 Britz의 브릿지(본 실험실에서 제작) 방법¹³을 사용하여서 저항치를 소수점 2자리까지 정확히 측정하였다.

또한 주파수 변화에 따른 셀의 전류변화와

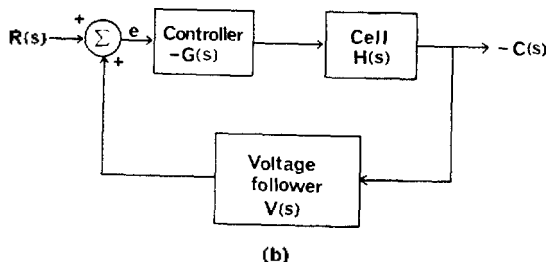
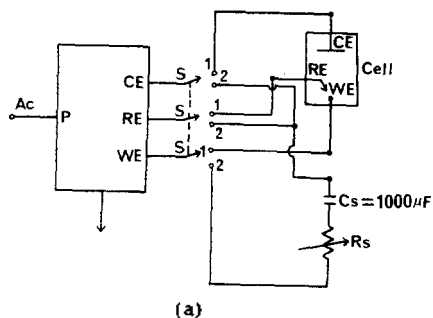


Fig. 5. (a) Measuring setup¹³. (b) Block diagram of potentiostat-cell control system.

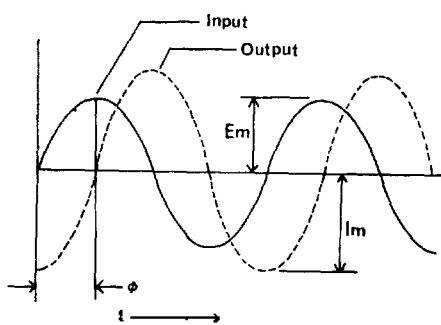
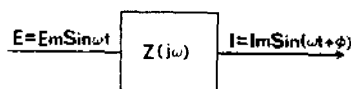


Fig. 6. (a) Steady-state, sinusoidal-excitation response and transfer function²⁹. (b) Steady-state input and output waveforms.

phase angle의 변화를 싱크로스코우프로 관측하였다²²(Fig. 6 참조). 그리고 측정할 때 제현성을 확인한 다음, 200~6000Hz 주파수 범위에 걸쳐 싱크로스코우프에 상이 다시 나타나도록 조작을 반복하여 측정하였다. 측정된 데이터를 써

서 임피던스 파라미터를 구하기 위하여 컴퓨터를 사용하였으며, 기타는 상법에 따랐다^{13, 14, 26, 27}.

4. 결과 및 고찰

4.1. Faradaic 성분과 Nonfaradaic 성분

본 연구에서 전극반응 셀에 공급될 수 있는 주파수 범위는 200~6000Hz였다(Table 3의 경우). 전극반응 셀에 0.01~200Hz 이하의 저주파의 교류를 걸 때 물질이동에 의한 반응이 일어나므로 전체 임피던스는 바아르부르크 임피던스¹⁶ 성분도 가질 것이다. 이 바아르부르크 임피던스는 흡착유사용량 C_ϕ 성분과 확산저항 R_f 으로 구성되겠지만, 본 연구에서는 Fig. 1과 같은 등가회로 가정하고, 200~6000Hz의 주파수 범위에서 C_ϕ 성분만 고려하였다. 왜냐하면, 일반적으로 R_f 값이 C_ϕ 값보다 월등히 큰 값(Fig. 4 참조)일 때, 저주파 반응에서 R_f 쪽으로 전류가 거의 흐르지 않고²⁴ C_ϕ 쪽으로만 전류가 흐른다고 가정할 수 있기 때문이다.

그러나 셀에 공급된 교류의 주파수가 1 MHz 이상으로 충분히 크다면 nonfaradaic 성분의 임

피던스 값이 faradaic 성분의 값보다 훨씬 크므로 faradaic 성분의 임피던스 값만 고려한다(즉, R_f 의 값이 월등히 크므로 faradaic 성분쪽으로 전류가 흐르지 못한다).

따라서 셀전류 $i \times$ 용액저항 $R_0 =$ 셀전압 E 이므로 i 와 E 값의 측정만으로 R_0 값을 쉽게 구할 수 있을 것이다. 그러나 주파수가 200~6000Hz 범위일 때, nonfaradaic 성분과 faradaic 성분을 함께 고려해야 하므로 본 연구에서 구한 $\omega_1, \omega_3, C_\phi, R_f$ 및 C_ϕ 값을 (12)식에 대입하여 R_0 값을 얻었다.

Table 3에서 보면 용액의 종류에 따라 R_0 의 값은 대체로 $0.5 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ohm.cm}^2$ 범위였다. 최근에 Harrison¹⁰은 셀 전위가 550mV에서 1M HCl, 1M HCl+0.1M Fe³⁺ 및 1M HCl+0.1M Ce⁴⁺ 수용액의 R_0 의 값이 0.864, 1.734 및 1.704 ohm.cm² 이라고 보고했고, Frischmann²⁷ 등은 1M 지지 전해질 중에서 구한 R_0 값은 60.2~87.3ohm.cm²임을 보고한 바 있다. 본 연구에서 구한 R_0 값을 이들의 보고된 값과 비교할 때 가장 작은 것이다. 이 값은 작업전극과 비

Table 3. Newly obtained impedance parameters to investigate the electrical double layer and faradaic behavior in the various solutions at 12~16.2°C and -390mV

Solution	Double layer capacity $C_d(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	Adsorption pseudocapacity $C_\phi(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	Transfer resistance $R_f(\text{ohm.cm}^2)$	Ohmic resistance $R_0(10^2 \times \text{ohm.cm}^2)$	Temperature (°C)
0.5M Na ₂ SO ₄	28.7	746	11.5	3.8	13.0~14.0
0.5M Na ₂ SO ₄ +10 ⁻² M KI	21.4	704	53.7	2.0	15.5~16.2
1M NaCl	34.7	758	15.8	3.5	13.5
1M NaCl+10 ⁻² M KI	29.4	694	57.6	0.5	14.0~14.8
1M NaCl +60mM DBNA	21.0	641	55.0	0.8	14.8~15.0
19.373% S. W.	22.0	202	51.5	2.6	14.0
19.373 %S. W. +10 ⁻² M KI	23.4	215	57.6	1.5	13.3
19.373 %S. W. +60mM DBNA	29.4	231	57.6	0.9	14.1~14.5
1M HCl	39.9	162	29.5	0.6	15.7
1M HCl+10 ⁻² M KI	35.5	166	33.1	0.4	13.7
1M HCl+60mM DBNA	39.1	174	17.0	0.7	14.0
1M KNO ₃	36.2	515	15.9	2.6	13.0~13.8
1M KNO ₃ +10 ⁻² M KI	22.0	562	33.1	1.3	15.0
1M KNO ₃ +60mM DBNA	19.5	225	44.7	3.7	13.5~13.9
0.5M Na ₂ SO ₄ *	14.6	238	25.1	4.1	12.0~14.0

*Reference electrode (Ag/AgCl).

분극전극간에 생긴 저항으로서, 작으면 작을수록 이중층의 임피던스를 설명하는데 바람직 할 것이다.

Table 3에서 조밀층내의 C_d 값은 $15\sim 40\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^{25,26} 이라고 알려진 사실과 잘 일치할 뿐만 아니라 Harrison¹⁰도 1M HCl 수용액에서 $22.582\sim 46.942\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 범위임을 밝힌 바 있다.

또한 전하이동 저항 R_t 값은 수용액에서 50 ohm·cm² 정도라고 가정하고 이 값을 활용하였으며, Harrison¹⁰은 1M HCl 수용액에서 $45.523\sim 104.414\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 이라고 하였다. 본 연구에서 구한 R_t 값은 0.5M Na₂SO₄ 또는 1M NaCl, 19.373% 해수, 1M HCl, 1M KNO₃ 지지 전해질과 이들의 지지 전해질내에 각각 10⁻²M KI 또는 60mM DBNA를 첨가한 경우 $1.5\sim 57.6\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 이었다. 본 연구자들이 구한 R_t 값은 Gileadi²⁵ 등이 10 ohm·cm² 정도라고 한 것과 일치한다.

4.2 미분용량과 흡착유사용량

본 연구에서처럼 사용된 전극이 평면의 백금이고, 지지 전해질이 고농도일때, KI와 DBNA를 첨가하여 조밀층내의 흡착반응을 조사하고자 하면 전체 임피던스 중에 C_d 가 상당히 기여하므로, 조밀층내의 C_d 값을 다루지 않고서는 전기이중층을 고찰하기란 곤란할 것이며, 이 C_d 값을 보다 정확히 구할 수 있는 식은 (7)식과 (14)식이다. 최근에 Harrison¹⁰이 1M HCl 수용액에서 C_d 값을 구하지 못한 것은 사용한 식¹⁶이 C_d 를 구할 수 없도록 되어있기 때문이다. Mattson²⁴ 등은 그 값이 $1.5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 라고 가정하고, 이 값을 이용한 반면에, Gileadi²⁵ 등은 C_d 값이 최대 $2000\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 일 것으로 가정한 바 있다. 그렇지만 본 연구에서 얻어진 C_d 값은 $162\sim 758\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 범위였다.

Hwang 등¹⁷의 연구에 의하면, 반응물질로서 KI는 조밀층내에서 온도가 증가함에 따라 C_d 에 1/T plot는 직선관계가 성립하였다. 즉, 흡착 피복율이 C_d 와 선형관계를 가지며, Langmuir형의 흡착과 유사할 것으로 판단된다.

그러나 DBNA는 직선성이 성립되지 않았으므로, 전기이중층내에서 용매인 물분자와 용매치환흡착 등^{9,29-34}이 병행해서 일어난 것으로 고찰

된다.

결론적으로, 본 이론에서 구한 C_d 의 값을 이용하여 연구를 더욱 계속하면 전기이중층내의 조밀층에서 반응물질이 흡착²⁹할 때, 금속과 전해질이 이루는 계면내에서 이온과 분자들의 거동과 결합구조 등³⁵을 보다 분명히 규명할 수 있을 것으로 기대한다. 다시 말하면, 실측되는 전체 임피던스 $|Z_{LF}|$ 와 $|Z_{HF}|$ 는 ω , ω_1 , ω_2 및 ω_3 와 다음과 같은 관계를 가진다. 즉, 저주파에서 $|Z_{LF}| = \frac{1}{\omega_1 C_d} \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{\omega^2}}$ 이고, 고주파에서 $|Z_{HF}| = \frac{\omega_2}{(\omega_1 \omega_3 C_d)(\omega^2 + \omega_2^2)} \sqrt{(\omega^2 + \omega_2 \omega_3)^2 + (\omega_2 \omega - \omega_3 \omega)^2}$ 이므로, 이중층의 미분용량 C_d 와 흡착유사용량 C_d' 를 각각 구분하여 구함으로써 전기이중층의 계면에서 이온 및 분자들의 흡착성질 및 구조 등을 보다 정확히 설명할 수 있을 것이다.

5. 결 론

Britz의 정전압 방법을 이용하여 전기이중층내의 용량, 전하이동 저항 및 흡착유사용량을 구해서 계면내의 흡착현상을 설명하기 위해, 낮은 주파수 범위와 높은 주파수 범위에 해당하는 새로운 식들을 유도하였으며, 이 식들을 사용하여 새로운 임피던스 파라미터를 구한 결과는 다음과 같다.

(1) 낮은 주파수 범위에서 실측되는 전체 임피던스는 $|Z_{LF}| = \frac{1}{\omega_1 C_d} \sqrt{1 + \omega_1^2 / \omega^2}$ 관계이고, 높은 주파수 범위에서 실측되는 전체 임피던스는 $|Z_{HF}| = \frac{\omega_2}{(\omega_1 \omega_3 C_d)(\omega^2 + \omega_2^2)} \sqrt{(\omega^2 + \omega_2 \omega_3)^2 + (\omega_2 \omega - \omega_3 \omega)^2}$ 관계였다.

(2) 주파수 200~6000Hz 범위 일때, nonfaradaic 성분과 faradaic 성분을 함께 고려해서 용액저항 (R_0) 값을 구하였더니, 용액의 종류에 따라 R_0 의 값은 대체로 $0.5 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 범위였다.

(3) 조밀층내의 전하이동저항 (R_t) 값을 0.5M Na₂SO₄ 또는 1M NaCl, 19.373% 해수, 1M HCl, 1M KNO₃ 지지 전해질과 이들의 지지 전해질 내에 각각 10⁻²M KI 또는 60mM DBNA를 첨가한 경우 $11.5\sim 57.6 \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 이었다.

(4) 조밀층내의 C_d 값은 $15 \sim 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이내로
서, 보고된 값과 잘 일치한다.

(5) 조밀층내의 흡착반응을 조사하려면 반드시 흡착유사용량 (C_ϕ) 값을 구해야 한다. 그래서 본 연구에서 보다 정확한 C_ϕ 값을 구하였던
바, C_ϕ 값은 $162 \sim 758 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 범위였다.

인 용 문 헌

- G.M. Torrie and J.P. Valleau, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5807 (1980).
- G. M. Torrie, J.P. Valleau, G.N. Patey, *ibid.*, **76**, 4615 (1982).
- J.P. Valleau and G.M. Torrie, *ibid.*, **76**, 4623 (1982).
- L. Blum, *J. Phy. Chem.*, **81**, 136 (1977).
- F. Vericat, L. Blum and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5808(1982).
- L.B. Bhuiyan, L. Blum and D. Henderson, *ibid.*, **78**, 442 (1983).
- G.M. Torrie and J.P. Valleau, *J. Phy. Chem.*, **86**, 3251 (1982).
- I.L. Cooper and J.A. Harrison, *Electrochim. Acta*, **29**, 1147 (1984).
- J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry," Vol. 2, P.701~800, A. Plenum/Rosetta, New York, 1977.
- J.A. Harrison, *Electrochim. Acta*, **29**, 703 (1984).
- J. Matsuda, *Z. Electrochem.*, **61**, 489 (1957).
- J.D. Delmastro and D.E. Smith, *Anal. Chem.*, **38**, 169 (1966).
- D. Britz, *ibid.*, **52**, 1166 (1980).
- G.P. Power and I. Caldwell, *Electrochim. Acta*, **26**, 625 (1981).
- I. Fried, "The Chemistry of Electrode Processes," P.124~131. Academic Press, New York, 1973.
- A. J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Method," Fundamentals and Applications, P.319~354, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- K.S. Hwang and U.S. Kim, to be published (1986).
- K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics," Theoretical Aspects, p.345~412, Academic Press, New York, 1967.
- J. S. Newman, "Electrochemical Systems," P.179~181, Prentice-Hall, New York, 1973.
- A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry," Vol. 4, P.3~38, Marcel Dekker, New York, 1970.
- W. T. Thomson, "Laplace Transformation," 2nd Ed., P.41~42, 145~146, 150~152, Prentice-Hall, New Jersey, 1960.
- A. J. Bard. "Electroanalytical Chemistry," Vol. 8, P.23~38, Marcel Dekker, 1975.
- C.K. Benjamin, "Automatic Control System," 4th Ed., P.667~676, 689~710, Prentice-Hall, New Jersey, 1982.
- J.S. Mattson, H. B. Mark and H.C. Macdonald, "Electrochemistry, Calculation, Simulation, and Instrumentation, P.145~178, Marcel Dekker, 1972.
- E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry," An Experimental Approach, P.86~93, Addison-Wesley, London, 1975.
- R. W. Powers and S.P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 226 (1975).
- J. K. Frischmann and A. Timnick, *Anal. Chem.*, **39**, 507 (1967).
- J. Th. G. Overbeek, "Electrochemistry," Vol. 1. P. 21.11, M. I. T. C. Massachusetts, 1981.
- A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry," Vol. 12, P.59~69, Marcel Dekker, New York, 1982.
- H. P. Dhar, B. E. Conway and K. M. Joshi, *Electrochim. Acta*, **18**, 789 (1973).
- M. V. S. Narayanan and S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 339 (1981).
- H. R. D. Schuhmann, E. Tronel-Peyroz and P. Vanel, *ibid.*, **137**, 393 (1982).
- B. Damaskin, S. Karpov and S. Dyatkina, *ibid.*, **136**, 217 (1982).
- M. D. Levi, A. V. Shlepaknov, B. B. Damaskin and I. A. Bagotskaya, *ibid.*, **138**, 1 (1982).
- S. L. Carnie and D. Y. C. Chan, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2949 (1980).