

論文95-32A-3-16

白金族 電極 界面에서 電氣化學的 Impulse 發振

(Electrochemical Impulse Oscillations at the Platinum Group Electrode Interfaces)

千長鎬*, 孫光哲*, 羅克煥*

(Jang Ho Chun, Kwang Chul Son, and Keuk Hwan Ra)

요 약

白金族(백금, 팔라듐) 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液 界面에서 陰極電流의 電氣化學的 임펄스 發振을 電壓電流, 定電位 電解, 電氣化學的 임피던스 方法을 사용하여 연구하였다. 陰極電流의 週期的 임펄스는 水素 發生 反應에 起因한 活性化 支配電流이며 吸着된 水素中間體의 表面皮服率과 電位에 따른다. 陰極電流 임펄스 發振 메카니즘은 負性 微分抵抗의 不安定한 定常狀態와 關係가 있다. 陰極電流 임펄스 幅과 週기는 각각 4ms 또는 5ms 와 152.5ms 또는 305ms 이다. H^+ 放電 反應段階는 再結合 反應段階와 H^+ 物質 輸送過程 보다 38배 또는 61배 빠르다. 原子-原子 再結合 反應段階는 原子-이온 再結合 反應段階 보다 2배 빠르다. 原子-原子와 原子-이온 再結合 反應段階에 相應하는 2種類의 活性部位가 白金族 電極表面에 存在한다.

Abstract

The electrochemical impulse oscillations of the cathodic currents at the platinum group (Pt, Pd) electrode/(0.05M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution interfaces have been studied using voltammetric, chronoamperometric, and electrochemical impedance methods. The periodic impulses of the cathodic currents are the activation controlled currents due to the hydrogen evolution reaction, and depend on the fractional surface coverage of the adsorbed hydrogen intermediate and potential. The oscillatory mechanism of the cathodic current impulses is connected with the unstable steady state of negative differential resistance. The widths and periods of the cathodic current impulses are 4ms or 5ms and 152.5ms or 305ms, respectively. The H^+ discharge reaction step is 38 or 61 times faster than the recombination reaction steps and the H^+ mass transport processes. The atom-atom recombination reaction step is twice faster than the atom-ion recombination reaction step. The two kinds of active sites corresponding to the atom-atom and atom-ion recombination reaction steps exist on the platinum group electrode surfaces.

I. 序 論

* 正會員, 光云大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kwangwoon Univ.)
接受日字: 1994年 3月 2日

최근 Fleischmann과 Pons 등에^[1] 의하여 제기된 電氣化學的 重水의 核融合 가능성에 관한 세계적인 학술논쟁의^[2] 결과로 백금(Pt)과 팔라듐(Pd) 전극에 관한 전기물리 및 전기화학적 연구와 관심이 커져왔다.

^[3,4] Pt과 Pd은 水素解離 反應의 最適 觸媒로서 상당량의 水素原子(H)를 吸收 및 水素가스(H_2)를 發生시킬 수 있는 전기물리화학적 특성이 밝혀져 왔으며 이러한 전기물리화학적 과정이 이루어지기 위한 先行條件으로 H_2 가 水性電解質에 溶解되어 있어야 한다.^[5] 遷移金屬(Fe, Co, Ni)과 백금족(Pt, Pd) 전극표면에서 일어나는 수소의 吸收, 擴散, H_2 發生過程은 참고 문헌에 상세히 서술되어 있다.^[6-9]

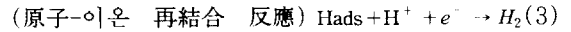
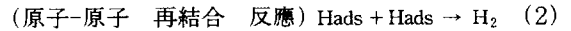
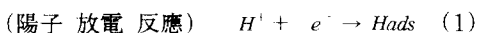
일정한 전류 또는 전압이 電氣化學的 閉回路가 구성된 電極-電解質 界面에 引加되면 電壓 또는 電流密度의 週期的인 變動, 즉 週期的인 電壓 또는 電流 發振現象이 자주 보고되어 왔다.^[10-16] 일반적으로, 週期的인 전류 발진과정은 強酸性 또는 強鹽基性 電解質 內的 電極 界面에서 일어나는 活性化 過程과 不活性化(不動態) 過程 사이의 週期的 變換過程에 起因된다. 그러나, 白金族 電極과 弱酸性, 弱鹽基性 緩衝溶液 또는 無關係 水性電解質 界面에서 관측된 주기적인 음극전류 임펄스(Impulse)發振現象에 관한 연구보고는 없었다고 사료된다.^[17]

본 논문은 白金族(Pt, Pd) 電極과 弱酸性(pH 4) 또는 弱鹽基性 (pH 10) 緩衝溶液 界面에서 週期的인 陰極電流 임펄스 發振現象을 조사하는 데 있다. 金屬-眞空(氣體) 界面現象을 응용한 電子管과 半導體(金屬)-半導體(金屬) 界面現象을 응용한 接合素子 뿐만 아니라 半導體(金屬)-電解質 界面現象을 응용한 전기화학적 感知素子, 表示素子, 能動素子, 生體 感知素子, 分子素子, 光에너지 變換裝置, 燃料電池와 같은 전기화학적 소자 또는 장치 분야도 전자공학적 측면에서 중요한 學際間 연구분야라고 사료된다.^[18-20] 본 논문에서 연구조사하려는 陰極電流 임펄스 發振現象은 電氣化學的 發振裝置 考案, 水素中間體 作用 解析, 燃料電池 또는 임펄스 발생에 의한 電氣化學的 高에너지 變換 등에 이용될 수 있다.

II. 陰極過程과 電氣化學的 發振

1. H_2 發生過程

水性電解質 內的 電氣觸媒(일電極: Working Electrode)에 陰電位가 引加되면, 일電極(陰極) 表面에는 다음과 같은 放電 反應에 의한 電荷 移動過程과 再結合 反應에 의한 H_2 發生過程이 있게 된다.^[6-9]



여기서, H^+ 는 水化陽子, e^- 는 電子, H_{ads} 는 陰極 表面에 吸着된 水素原子로서 中間體 作用을 한다. 따라서, 식 (1)과 (2) 또는 (3)으로 표시된 反應段階가 順次的으로 反復 進行되면 陰極表面에는 H^+ 濃度の 週期的인 變化가 있게 되므로 이에 相應하는 陰極電流 密度的 週期的인 變化가 나타나게 된다.

2. 電流-電位(I-E) 關係式

電解槽 內에 電氣化學的 閉回路를 構成한 후, 陰電位 ($E < 0$)를 일전극(음극)에 引加시키면 回路에 흐르는 陰極電流($I_c < 0$)는 다음과 같이 표시된다.^[21,22]

$$\frac{1}{I_c} = \frac{1}{I_{ac}} + \frac{1}{I_{mt}} \quad (4)$$

$$I_{ac} = nFAk_1C_{H^+}(1-\theta_H)\exp(-\beta EF/RT) \quad \text{for } \theta_H < 1 \quad (5)$$

$$I_{ac} = nFAk_2C_{H^+}\theta_H\exp(-\beta EF/RT) \quad \text{for } \theta_H \approx 1 \quad (6)$$

$$I_{mt} = \frac{nFDC_{H^+}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (7)$$

여기서, I_{ac} 는 식 (1)에 표시된 H^+ 의 電荷 移動過程에 起因한 活性化 支配電流, I_{mt} 는 H^+ 의 擴散過程에 起因한 物質輸送 制限電流, n 은 總 反應에 關係된 電子數, F 는 Faraday常數, A 는 電極의 表面積, k_1 는 原子-原子 再結合 反應段階 速度常數, C_{H^+} 는 吸着된 H^+ 의 벌크(Bulk) 濃度, θ_H 는 吸着된 水素中間體의 表面皮服率, β 는 對稱因子, E 는 引加된 電位, RT 는 熱的 에너지, k_2 는 原子-이온 再結合 反應段階 速度常數, D 는 擴散係數, t 는 時間이다. 따라서, 순수한 電荷 移動過程과 活性化 支配電流, 즉 I_{ac} 를 관측하려면 식 (4)에서 I_{ac} 는 I_{mt} 보다 적어야 한다. 다시 말하면, $I_{ac} < I_{mt}$ 일때 식 (4)는 $I_c \approx I_{ac}$ 로 나타낼 수 있다. 이러한 조건을 만족시키려면 식 (7)의 I_{mt} 를 가능한 크게, 즉 식 (7)의 電位 引加時間(t) 또는 測定時間(t)을 가능한 짧게 하여야 한다.

3. 負性 微分抵抗(NDR) 特性

I-E 特性曲線에서 陰電位 增加에 따른 陰極電流 減少現象, 즉 負性 微分抵抗(NDR: Negative Differential Resistance, $dI/dE < 0$) 特性이 나타나게 되면 電子工學 시스템과 마찬가지로 電氣化學 시스템도

I-E 特性曲線의 기울기(dI/dE)에 따라 安定 또는 不安定한 定常狀態를 갖게 된다.^[10-16] 따라서, 電氣化學 시스템에는 時間에 따른 電流密度의 變化, 즉 電氣化學의 發振現象이 나타나게 된다.

4. Randles 圖示^[23]

앞에서 언급한 것처럼 陰極過程은 電荷 移動過程에 起因한 活性化 支配過程과 物質輸送 支配過程으로 구성된다. 특히, 物質輸送 支配過程이 擴散過程에 의하여 이루어지면 陰極-電解質 界面에서 總 임피던스(Impe-
dance)의 實數成分(Z')과 角周波數($\omega^{-1/2}$) 關係는 다음과 같은 線形函數, 즉 Randles 圖示(Z' vs. $\omega^{-1/2}$)로 나타난다.

$$Z' = \sigma\omega^{-1/2} \quad (8)$$

여기서, σ 는 Warburg係數이다.^[23] 식 (8)로 표시되는 Randles 圖示는 陰極表面에서 擴散過程을 확인 할 수 있는 有用한 電氣化學的 AC 임피던스 방법이다.

III. 實驗

1. 電極과 電解質 準備

Pt과 Pd 金屬은 最適의 電氣觸媒로서 陰極電流 임펄스 發振現象 연구에 가장 적합한 電極材料이다. 일電極(WE: Working Electrode)으로 사용된 Pt 試片(크기: 0.5×25×16mm, 純度: 99.9%)과 Pd 試片(크기: 0.5×17×24mm, 純度: 99.9%)은 미국 Johnson Matthey 제품이며 實驗前 Silicon Carbide 研磨紙와 Alumina 粉末를 사용하여 試片表面을 研磨한 후, 초음파세척기 내에서 증류수와 Acetone 溶媒를 사용하여 洗滌하였다. 基準電極(RE: Reference Electrode)으로는 미국 Fisher 제품인 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였으며 相對電極(CE: Counter Electrode)으로는 미국 Johnson Matthey 제품인 Pt 線(直徑: 1.5mm, 純度: 99.9%)을 사용하였다. 본 실험에서 일電極과 相對電極은 각각 陰極과 陽極作用을 한다. H_2 發生에 기인한 陰極表面에서 H^+ 濃度 減少效果를 最小化시켜 最適狀態의 陰極電流 임펄스 發振現象을 관측하기 위하여 영국 BDH 제품인 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4, 10)을 사용하였다.

2. 測定 方法

電解槽 內的 標準 3電極, 즉 基準電極(RE), 일電極(WE), 相對電極(CE) 配置와 基本 測定裝備, 즉 電位計/電流計(Potentiostat/Galvanostat), 高周波 周波

數 應答分析機(HF FRA: High Frequency Frequency Response Analyzer), 개인용 컴퓨터, 印刷機 構成은 그림 1과 같다.

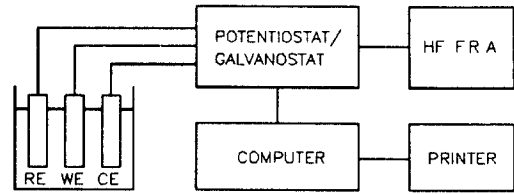


그림 1. 標準 3電極 配置와 測定裝備 構成圖.

Fig. 1. The standard 3 electrode configuration and block diagram of the measurement apparatus.

反復 再現될 수 있는 定常狀態의 陰極電流 임펄스 發振現象을 관측 및 해석하기 위하여 먼저 Pt 또는 Pd 일전극에 走査電位(0V - -0.7V vs. SCE)를 循環(10mV/s)시켜 定常狀態의 循環 電壓電流圖(5번째 循環)를 얻은 후,^[5,9] 線形掃引 電壓電流 方法을 사용하여 Pt 또는 Pd 陰極界面의 I-E 特性曲線과 NDR 特性을 조사하였다. 다음, 水素中間體 反應에 起因한 陰極過程과 I_{ac} 를 관측하기 위하여 定電位 電解 方法을 사용하였다. 끝으로, Pt 또는 Pd 陰極에서 進行되는 陰極過程과 I_c 의 構成成分을 조사하기 위하여 電氣化學的 AC 임피던스 方法을 사용하였다.

循環 電壓電流 特性, 線形掃引 電壓電流 特性, 定電位 電解 特性 등의 측정은 미국 EG&G PAR Model 273A 電位計/電流計를 사용하여 PAR Model 270 소프트웨어 패키지로 수행하였다. 電氣化學的 AC 임피던스 測定은 EG&G PAR Model 273A 電位計/電流計에 영국 Schlumberger SI 1255 高周波 周波數 應答分析機를 接續하여 PAR Model 388 소프트웨어 패키지로 수행하였다. 소프트웨어 패키지 遂行, 實驗資料 整理, 解析, 圖示는 IBM 35SX 개인용 컴퓨터를 사용하였다. 모든 실험 준비 및 측정은 同一한 條件과 節次에 따라 室溫에서 수행하였다. 실험 결과는 미국 電流極性 選擇方式에 따라 陰極電流를 陽(+)方向으로 定義하여 圖示하였다.

IV. 實驗 結果 및 考察

그림 2와 3은 각각 Pt 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面, Pd 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4) 界面에서 線形掃引 電壓電流圖이며

I-E 特性曲線에 2個의 有意領域, 즉 領域 II와 領域 IV가 있음을 보여준다.

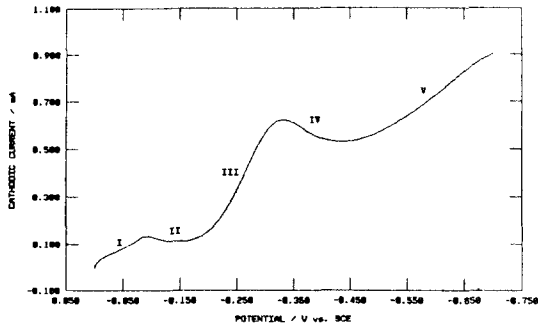


그림 2. Pt/0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面에서 線形掃引 電壓電流圖. 走査率: 10mV/s. 初期電位: 0V vs. SCE. 最終電位: -0.7V vs. SCE.

Fig. 2. The linear sweep voltammogram at the Pt/(0.05M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution (pH 10) interface. Scan rate: 10mV/s. Initial potential: 0V vs. SCE. Final potential: -0.7 V vs. SCE.

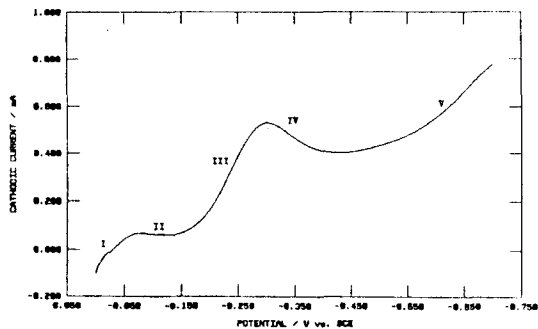


그림 3. Pd/0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4) 界面에서 線形掃引 電壓電流圖. 走査率: 10mV/s. 初期電位: 0V vs. SCE. 最終電位: -0.7V vs. SCE.

Fig. 3. The linear sweep voltammogram at the Pd/(0.05M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution (pH 4) interface. Scan rate: 10mV/s. Initial potential: 0V vs. SCE. Final potential: -0.7 V vs. SCE.

식 (1)에 표시된 H^+ 放電 反應의 電荷移動에 比하여 相對的으로 매우 느린 H^+ 物質輸送 限界에 起因한 瓶首(Bottle Neck)效果 때문에 $\sim -0.1V$ vs. SCE 일때 기울기(dI/dE) 變化가 거의 없는 領域 II가 나타난다.

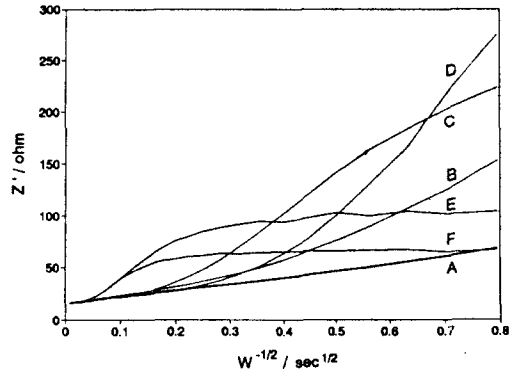


그림 4. Pt/0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面에서 Randles 圖示(Z' vs. $\omega^{-1/2}$). 單正弦波, 走査周波數: 2kHz-0.2Hz, AC 振幅: 5mV, DC 電位: (A) -0.05V, (B) -0.1V, (C) -0.3V, (D) -0.5V, (E) -1.4V, (F) -1.6V vs. SCE.

Fig. 4. The Randles Plot(Z' vs. $\omega^{-1/2}$) at the Pt/(0.05 M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution (pH 10) interface. Single sine wave. Scan frequency: 2kHz to 0.2 Hz. AC amplitude: 5mV. DC potential: (A) -0.05V, (B) -0.1V, (C) -0.3V, (D) -0.5V, (E) -1.4V, (F) -1.6V vs. SCE.

식 (2) 또는 (3)에 표시된 電極表面에서 H_2 發生과 그에 따른 H^+ 濃度의 減少에 起因하여 $\sim -0.35V$ vs. SCE 일때, NDR 特性이 領域 IV에 나타난다. 따라서, Pt 또는 Pd 電極表面에는 NDR 特性에 起因한 不安定한 定常狀態가 있게 된다. 다시 말하면, 電極表面에는 식 (1)-(3)에 표시된 H_2 發生 反應에 相應하는 週期的인 H^+ 濃度 變化가 있게 되므로 陰極電流의 週期的인 變化, 즉 陰極電流 發振現象이 나타날 수 있다. 그림 2와 3이 보여주는 비슷한 I-E 特性曲線은 白金族인 Pt과 Pd 電極에서 進행되는 陰極過程과 電氣物理化學의 特性이 서로 비슷함을 의미한다.

그림 4와 5는 각각 Pt 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面, Pd 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4) 界面에서 DC 電位 變化에 따른 Randles 圖示(Z' vs. $\omega^{-1/2}$)를 보여준다.

그림 4(A)와 5(A)는 -0.05V vs. SCE 일때 理想的인 Randles 圖示, 즉 陰極過程이 擴散過程에 의하여 이루어지는 線形函數 關係를 보여준다. 반면에, 그림 4(B)-(F)와 5(B)-(F)가 보여주는 非線形 關係는 -0.1V - 1.6V vs. SCE 일때, 陰極過程이 活性化 支配過程에 의하여 이루어지고 있음을 의미한다.

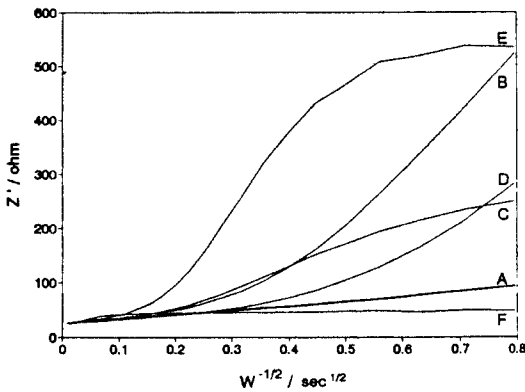
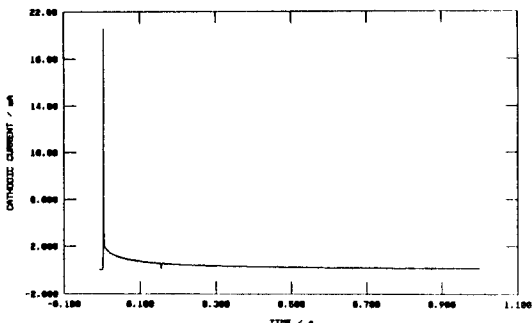


그림 5. Pd/0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4) 界面에서 Randles 圖示(Z' vs. $\omega^{-1/2}$). 單正弦波, 走査周波數: 2kHz-0.2Hz, AC 振幅: 5mV, DC 電位: (A) -0.05V, (B) -0.15V, (C) -0.25V, (D) -0.45V, (E) -0.7V, (F) -1.5V vs. SCE.

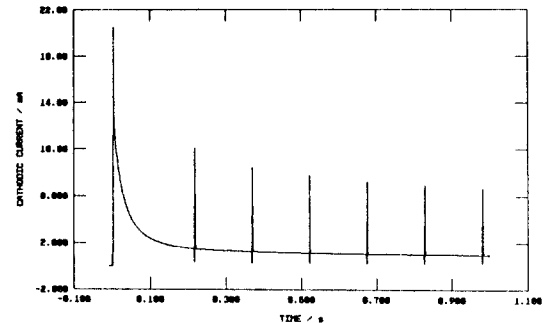
Fig. 5. The Randles Plot(Z' vs. $\omega^{-1/2}$) at the Pd/(0.05M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution (pH 4) interface. Single sine wave. Scan frequency: 2kHz to 0.2Hz. AC amplitude: 5mV. DC potential: (A) -0.05V, (B) -0.15V, (C) -0.25V, (D) -0.45V, (E) -0.7V, (F) -1.5 V vs. SCE.

그림 6과 7은 각각 Pt 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面, Pd 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4) 界面에서 定電位 電解圖, 즉 定電位 引加時 電流-時間(I-t) 過渡狀態를 보여준다. 電位階段이 0V에서 -0.05V vs. SCE로 引加되면 그림 4(A)와 5(A)의 Randles 圖示에서 확인하였듯이 陰極過程은 物質輸送 支配過程인 擴散過程에 의하여 이루어지므로 식 (1)-(3)에 표시된 電荷移動에 의한 活性化 支配過程, 즉 發生과 週期的인 H^+ 濃度 變化는 없게 된다.

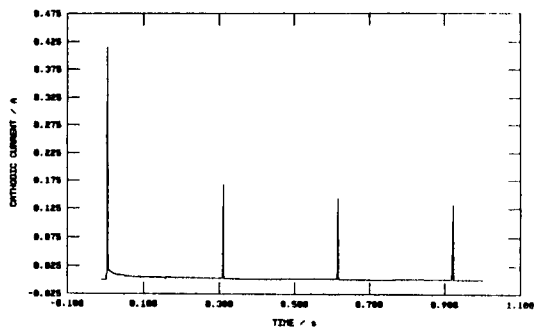
따라서, 陰極電流 發振現象은 그림 6(a)와 7(a) 같이 나타나지 않으며 관측된 I_c 는 식 (7)의 H^+ 輸送 制限電流, 즉 $I_c \approx I_{mt}$ 이다. 陰電位가 增加되면 陰極過程은 식 (7)에 의한 擴散過程과 식 (1)-(3)에 의한 活性化 支配過程의 영향을 同時에 받게 된다. $I_{ac} < I_{mt}$ 일때, 관측되는 I_c 는 식 (4)에 의하여 $I_c \approx I_{ac}$ 가 되며 I_c 의 크기는 식 (5)에 의하여 결정된다. 電極表面에서 週期的인 H_2 發生과 H^+ 濃度 變化에 相應하는 I_c 變化는 그림 6(b)와 7(b) 같은 週期的인 陰極電流 임펄스 發振現象으로 나타나며 임펄스 幅과 週期는 각각 4ms와 152.5ms 이다. 그림 6(b)와 7(b)에서 陰極電流 임펄스 平均振幅은 각각 ~8mA와 ~6mA 이다. $I_{ac} < I_{mt}$ 조건이 만족되는 한, 陰電位가 계속 增加되어도 식 (4)에 의하여 $I_c \approx I_{ac}$ 이다. 그러나, 陰電位 增加에 相應하여 θ_H 가 1에 接近하게 되면 I_c 의 크기는 식 (6)에 의하여 결정되고 그림 6(c)와 7(c) 같은 週期的인 陰極電流 임펄스로 나타나며 幅과 週期는 각각 5ms와 305ms 이다. 그림 6(c)와 7(c)에서 陰極電流 임펄스 平均振幅은 각각 ~147mA와 ~163mA 이다. $\theta_H \approx 1$ 일때, $I_c \approx I_{ac}$ 는 陰電位의 계속 增加에 따라 식 (6)에 의하여 그림 6(d)와 7(d) 같이 계속 增加된다. 그림 6(d)와 7(d)에서 陰極電流 임펄스 平均振幅은 각각 ~242mA와 ~224mA 이다. 결국, 계속 增加되는 I_{ac} 에 의하여 $I_{ac} > I_{mt}$ 가 되며 식 (4)의 의하여 $I_c \approx I_{mt}$ 가 된다. 따라서, 그림 6(e)와 7(e) 같이 週期的인 陰極電流 임펄스 發振現象은 더 以上 나타나지 않는다. 結論으로 말하면, 陰電位 增加에 따라 陰極電流 임펄스 幅, 週期, 振幅은 각각 4ms에서 5ms로, 152.5ms에서 305ms로, < 11mA에서 < 260mA로 增加된다. 식 (1)-(3)으로 표시되는 電荷 移動過程에 의한 H_2 發生 反應段階는 낮은 陰電



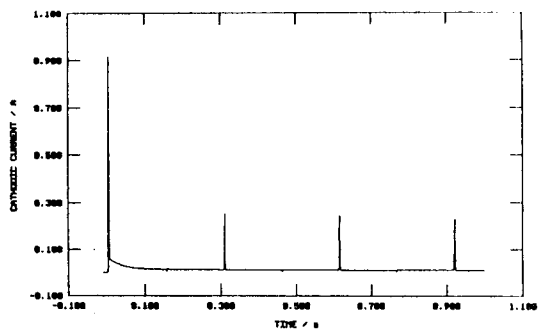
(a)



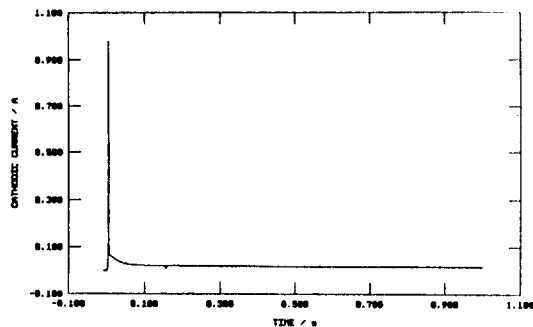
(b)



(c)



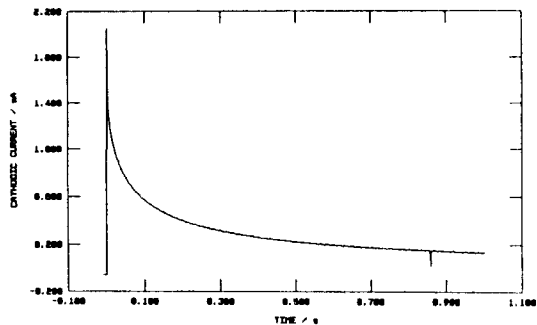
(d)



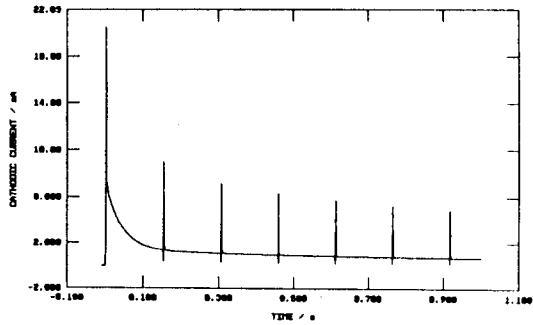
(e)

그림 6. Pt/0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面에서 定電位 電解圖. 時間階段: 1秒, 電位階段: 0V에서 (a) -0.05V, (b) -0.3V, (c) -0.5V, (d) -1.4V, (e) -1.6V vs. SCE.

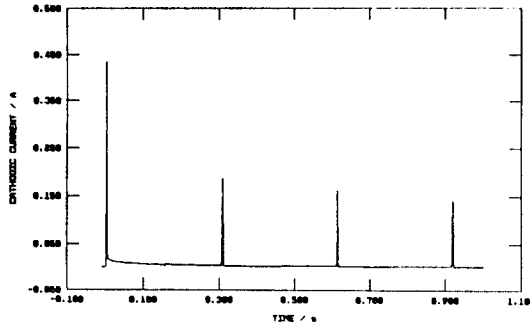
Fig. 6. The chronoamperogram at the Pt/(0.05M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution(pH 10) interface. Time step: 1s, Potential step: 0V to (a) -0.05 V, (b) -0.3V, (c) -0.5V, (d) -1.4V, (e) -1.6V vs. SCE.



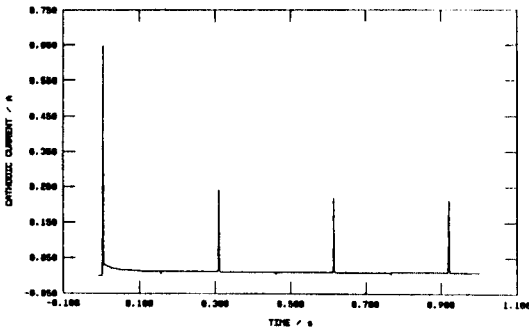
(a)



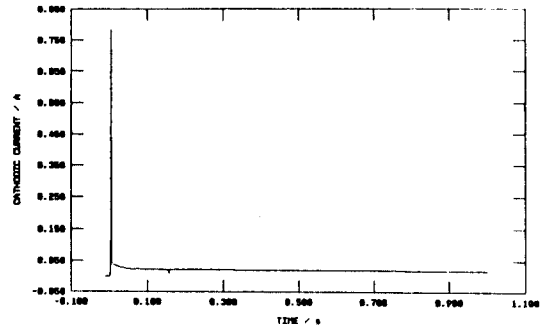
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 7. Pd/0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 4) 界面에서 定電位 電解圖. 時間階段: 1秒, 電位階段: 0V에서 (a) -0.05V, (b) -0.25V, (c) -0.7V, (d) -1.2V, (e) -1.5V vs. SCE.

Fig. 7. The chronoamperogram at the Pd/(0.05M $KHC_8H_4O_4$) buffer solution(pH 4) interface. Time step: 1s, Potential step: 0V to (a) -0.05V, (b) -0.25V, (c) -0.7V, (d) -1.2V, (e) -1.5V vs. SCE.

位 및 $\theta_H \ll 1$ 일때 식 (2)에 표시된 原子-原子 再結合 反應段階로부터 陰電位 增加 및 $\theta_H \approx 1$ 에 따라 식 (3)에 표시된 原子-이온 再結合 反應段階로 遷移된다. 그림 6과 7에서 첫번째 임펄스 振幅은 電氣二重層 (Electrical Double Layer) 充電電流 成分이 重疊되어 다른 임펄스 振幅에 比하여 매우 크므로 임펄스 平均振幅 計算時 除外하였다. 임펄스 幅은 數學的으로 無限小로 定義되므로 본 실험에서 관측된 陰極電流 임펄스는 嚴密한 意味로는 임펄스라고 말하기 어렵다.

그림 8(a)와 (b)는 Pt 電極과 0.05M $KHC_8H_4O_4$ 緩衝溶液(pH 10) 界面에서 관측된 2種類의 陰極電流 임펄스 波形이며 각각 그림 6(b)와 (d)에 相應하는 擴大된 波形 이다.

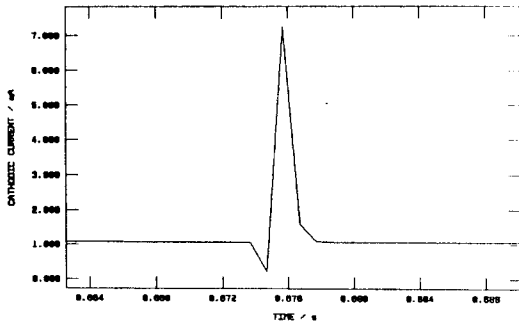
擴大된 2種類의 陰極電流 임펄스 波形은 Pt 電極表面에 2種類의 活性部位, 즉 原子-原子 再結合 反應이 이루어지는 急行 活性部位와 原子-이온 再結合 反應이 이루어지는 緩行 活性部位에서 放電 및 再結合 反應過程을 보여준다. 對稱인 波形特性은 식 (1)-(3)에 표시된 放電 및 再結合 反應過程의 可逆性때문이라고 解析된다.

V. 結 論

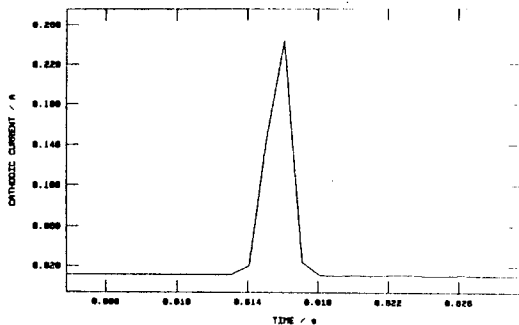
陰極電流 임펄스는 H_2 發生 反應時 電荷 移動過程에 起因한 活性化 支配電流이며 임펄스 幅, 週期, 振幅은 引加電位 또는 θ_H 에 의하여 결정된다. 週期的 陰極電

流 임펄스 發振 메카니즘은 H_2 發生 反應과 NDR 特性에 起因한 不安定한 定常狀態와 관련있다.

緩行 活性部位의 2種類가 있다. Pt과 Pd 陰極過程은 電氣化學的 發振, 電氣化學的 高에너지 變換, 임펄스 發生, 水素中間體 解析 등에 有用될 수 있다.



(a)



(b)

그림 8. 그림 6에 보여준 陰極電流 임펄스의 擴大된 波形. (a) 그림 6(b), (b) 그림 6(d).
Fig. 8. The expanded waveforms of the cathodic current impulses shown in Fig. 6. (a) Fig. 6(b), (b) Fig. 6(d).

物質輸送 支配過程이 순수한 擴散過程 또는 $i_{ac} > I_{mt}$ 일때, 週期的 陰極電流 임펄스 發振現象은 NDR 特性과는 相關없이 實際로 觀測되지 않는다. 原子-原子 再結合 反應時 陰極電流 임펄스 幅, 週期, 振幅은 각각 4ms, 152.5ms, < 11 mA 이다. 反面에, 原子-이온 再結合 反應時 陰極電流 임펄스 幅, 週期, 振幅은 각각 5ms, 305ms, < 260 mA 이다. H^+ 放電 反應은 再結合 反應과 H^+ 物質輸送 支配過程보다 38배 또는 61배 빠르게 進行된다. 原子-原子 再結合 反應은 原子-이온 再結合 反應보다 2배 빠르게 進行된다. Pt 또는 Pd 電極表面에는 原子-原子 再結合 反應에 相應하는 急行 活性部位와 原子-이온 再結合 反應에 相應하는

感謝의 글

본 실험 기자재를 구입할 수 있게 재정지원을 하여 주신 光云大學校 曹武成 전총장님께 感謝를 드립니다.

참고 문헌

- [1] M. Fleischmann and S. Pons, "Electrochemically Induced Nuclear Fusion of Deuterium", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.261, pp.301-308, 1989.
- [2] J. R. Huizenga, "Cold Fusion: The Scientific Fiasco of the Century", University of Rochester Press, Rochester, 1992.
- [3] L. L. Zahm et al., "Experimental Investigations of the Electrolysis of D_2O Using Palladium Cathodes and Platinum Anodes", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 281, pp.313-321, 1990.
- [4] J. H. Chun and K. H. Ra, "Effect of the Anodic Decomposition of GaAs Particles at the Pt Electrode Interface", *J. Electrochem. Soc.*, Vol.140, pp.2568-2571, 1993.
- [5] J. S. Newman, "Electrochemical Systems", 2nd Ed., pp.120-123, Prentice-Hall, Englewood, New Jersey, 1990.
- [6] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", Addison-Wesley Pub., Reading, MA., 1975.
- [7] R. E. Dickerson, H. B. Gray, and G. P. Haight, Jr., "Chemical Principles", 3rd Ed., p.176, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA., 1979.
- [8] H. Wendt Ed., "Electrochemical Hydrogen Technologies", Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [9] H. Gerischer and C. W. Tobias Ed., "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Vol.2, pp.1-85, VCH,

- New York, 1992.
- [10] K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", pp.786-789, Academic Press, New York, 1967.
- [11] J. Wojtowicz, "Oscillatory Behavior in Electrochemical Systems", in Modern Aspects of Electrochemistry, *J. O'M. Bockris and B. E. Conway Ed.*, No.8, pp.47-120, Plenum, New York, 1972.
- [12] R. J. Field and M. Burger Ed., "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems", Wiley, New York, 1985.
- [13] N. Kaneko, H. Nezu and N. Shinohara, "Potential Oscillations during the Electrocrystallization of Cadmium from Alkaline Cyanide Solutions under Galvanostatic Conditions", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 252, pp. 371-381, 1988.
- [14] P. Gray and S. K. Scott, "Chemical Oscillations and Instabilities", Oxford Univ. Press, Oxford, 1990.
- [15] N. Kaneko, H. Shinohara and H. Nezu, "Potential Oscillation during Galvanostatic Electrocrystallization of Tin in the Presence of N, N-Bis(Tetraoxyethylene) Octaacylamine", *Denki Kagaku*, Vol.61, pp.1277-1282, 1993.
- [16] A. L. Buchachenko and E. L. Frankovich, "Chemical Generation and Reception of Radio and Microwaves", VCH, New York, 1993.
- [17] J. L. Hudson and T. T. Tsotsis, "Electrochemical Reaction Dynamics: A Review", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.49, pp.1493-1572, 1994.
- [18] K. S. Goto, "Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices", Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [19] J. McHardy and F. Ludwig Ed., "Electrochemistry of Semiconductors and Electronics", Noyes, New Jersey, 1992.
- [20] Y. V. Pleskov and Y. Y. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", Plenum, New York, 1986.
- [21] E. Gileadi, "Electrode Kinetics", pp.4, 64, 390, VCH, New York, 1993.
- [22] V. S. Bagotzky, "Fundamentals of Electrochemistry", pp.140-145, Plenum Press, New York, 1993.
- [23] D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", pp.265-298, Plenum Press, New York, 1977.

 著 者 紹 介

千 長 鎭(正會員)

1948年 11月 23日生. 1975年 2月 光云大學校 電子工學科 卒業. 1978年 8月 延世大學校 大學院 電子工學科 卒業. 1984年 5月 美國 Stevens Inst. of Tech. 大學院 電氣 및 物理工學科 卒業 (Ph.D.). 1988年 8月 美國 Princeton大學校 化學科 客員教授. 1994年 1月 日本 東京大學校 合成化學科 客員教授. 現在 光云大學校 電子工學科 教授.

羅 克 煥(正會員)

1950年 10月 13日生. 1973年 延世大學校 電子工學科 卒業. 1977年 延世大學校 大學院 電子工學科 卒業. 1977年 亞洲大學校 電子工學科 專任助教. 1981年 佛蘭西ENSEEIH 卒業(工學博士). 1987年 美國 COMSAT研究所 客員教授. 現在 光云大學校 電子工學科 教授.

孫 光 哲(學生會員) 第 31卷 A編 第 2號 參照.

現在 光云大學校 大學院 電子工學科 博士過程 在學中.