

## 위상이동 방법에 의한 Pd/LiOH 전해질 계면의 전극속도론적 패러미터 해석

천장호<sup>†</sup> · 문경현 · 조성철 · 손광철

광운대학교 전자공학과

(1999. 1. 18 접수 : 1999. 3. 24 채택)

## Analysis on the Electrode Kinetic Parameters at the Pd/LiOH Electrolyte Interface using the Phase-shift Method

Jang Ho Chun<sup>†</sup>, Kyeong Hyeon Mun, Sung Chil Cho and Kwang Chul Son

Department of Electronic Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received January 18, 1999 : Accepted March 24, 1999)

### 초 록

위상이동 방법을 이용하여 Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면의 전극속도론적 패러미터를 정성적으로 해석하였다. 위상이동( $\phi$ )은 음전위( $E < 0$ )와 주파수( $f$ )에 따르며, Pd 음극에 흡착된 수소원자( $H_{ads}$ )의 표면피복율( $\theta$ )에 반비례한다. 중간주파수(10 Hz)에서 위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ )는 Frumkin 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )의 계산 및 도시에 사용할 수 있는 실험적인 방법이다. Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에서  $1 > \theta > 0$ 에 따른 흡착자유에너지변화율( $r$ ), 흡착평형상수( $K$ ), 표준자유에너지( $\Delta G_\theta$ )는 각각 22.3 kJ/mol,  $3.7 \times 10^{-3} < K < 30$ ,  $13.9 > \Delta G_\theta > -8.4$  kJ/mol이다.  $1 < K < 30$  또는  $0.38 > \theta > 0$  범위에서 수소원자 흡수에 기인한 에너지 방출 즉 발열반응이 Pd 음극에서 있다. 전극속도론적 패러미터( $r$ ,  $K$ ,  $\Delta G_\theta$ )는 표면피복율( $\theta$ ) 또는 위상이동( $\phi$ )에 따른다.

**Abstract :** The electrode kinetic parameters at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface have been qualitatively studied using the phase-shift method. The phase shift ( $\phi$ ) depends on both the cathode potential ( $E < 0$ ) and frequency ( $f$ ), and  $\theta$  is inversely proportional to the fractional surface coverage ( $\theta$ ). At an intermediate frequency (10 Hz), the phase-shift profile ( $\phi$  vs.  $E$ ) can be related to the fractional surface coverage ( $\theta$  vs.  $E$ ). The phase-shift method can be used to estimate or plot the Frumkin adsorption isotherm. The rate ( $r$ ) of change of the free energy of adsorption with  $\theta$  is 22.3 kJ/mol. The equilibrium constant ( $K$ ) for adsorption and the standard free energy ( $\Delta G_\theta$ ) of the adsorbed hydrogen atom ( $H_{ads}$ ) are  $3.7 \times 10^{-3} < K < 30$  and  $13.9 > \Delta G_\theta > -8.4$  kJ/mol, respectively. For  $1 < K < 30$  or  $0.38 > \theta > 0$ , the energy liberation or the exothermic reaction for hydrogen adsorption at the Pd cathode can be occurred. The electrode kinetic parameters ( $r$ ,  $K$ ,  $\Delta G_\theta$ ) depend on the fractional surface coverage ( $\theta$ ) or the phase shift ( $\phi$ ).

**Keywords :** Phase-shift method, Adsorption isotherm, Pd electrode interface, Exothermic reaction

### 1. 서 론

Langmuir 및 Frumkin 흡착등온식은 물리전기화학 분야에서 고전적인 모형과 이론임에도 불구하고, 전극표면과 계면 연구에 중요한 전극속도론적 패러미터를 결정하는데 유용하게 이용되고 있다. Langmuir 흡착등온식의 제약점은 전극표면이 균일하다고 가정하고, 흡착된 중간체의 측방향 상호작용 효과를 무시한 것이다. 그러나, 실제의 전극표면은 균일하지 못하며, 중간체의 흡착표준자유에너지는 표면피복율에 따라 변한다. 따라서, 이러한 Langmuir 흡착등온식의 제약점을 보완하기 위하여 Frumkin 흡착등온식이 제안되었다.<sup>1-3)</sup>

전극/전해질 계면에서 위상이동(phase shift)은 계면에 형성된 전기이중층에 의한 이중층용량(double-layer capacitance)과 전극 표면에 흡착되는 중간체에 기인한 유사용량(pseudocapacitance)의 병렬연결로 구성된 계면용량(interfacial capacitance)에 따른다.<sup>1-5)</sup> 또한, 이중층용량과 유사용량의 크기는 각각 인가된 전극 전위와 흡착된 중간체의 표면피복율에 의하여 결정되며, 특정한 중간주파수대에서 그 계면용량 특성이 잘 나타난다.<sup>4,5)</sup> 그러나, 위상이동에 미치는 유사용량의 영향, 위상이동과 표면피복율의 상관관계, 위상이동과 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식의 상관관계 등을 추정 및 해석할 수 있는 유용한 실험방법은 연구 보고되지 않았다고 사료된다.<sup>1-8)</sup> 최근 제안된 위상이동 방법에 의한 흡착등온식 해석은<sup>9-11)</sup> 전극표면 및 계면의 전극속도론적 패러미터를 정성적 또는 근사적으로 추정 및 해석할 수 있는

<sup>†</sup>E-mail: jhchun@daisy.kwangwoon.ac.kr

유용한 실험방법이라고 사료된다.

본 논문에서는 물리전기화학 분야에서 전기촉매 또는 음극재 료로 중요하게 사용되며,<sup>12)</sup> 전기화학적 핵융합<sup>13-22)</sup> 가능성 여부 로 학제간 학술적 논쟁의 대상이 되고 있는 팔라듐(Pd) 금속 과 알칼리성(LiOH) 전해질을 사용하여 계면현상을 연구조사하 였다. 과잉열(excess heat) 발생 또는 전기화학적 핵융합(elec trochemical fusion or cold fusion) 반응의 유무 등이 연구주 제로 발표된 기존의 논문<sup>13,14,16-22)</sup>과는 달리, 전극전위와 주파수 에 따른 위상이동 변화, 위상이동과 표면피복율의 상관관계, 위 상이동과 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식의 상관관계 등을 연구조사하기 위하여 순환전압전류와 교류임피던스 방법을 사 용하였다.<sup>9-11)</sup> 이러한 연구결과는 전기촉매 금속/알칼리성 전해 질 계면에서 수소원자의 흡착자유에너지변화를, 흡착평형상수, 표준자유에너지, 전극에서 에너지의 흡수 또는 방출 현상 등, 물 리전기화학 분야에서 중요한 전극속도론적 패라미터와 현상을 정성적 또는 근사적으로 해석할 수 있는 유용한 실험방법과 기 초 연구자료의 제시가 될 수 있을 것으로 기대한다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험준비

전극표면에 흡착되는 중간체 즉 수소원자의 표면피복을 변화 를 용이하게 비교분석하고, 전해질의 pH효과를 고려하여,<sup>23)</sup> 0.5 M LiOH 알칼리성 전해질(pH 12.8)을 준비하여 사용하였다. 사 용된 물은 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항 른은 18 MΩcm 이상이었다. 준비된 0.5 M LiOH 전해질 내 에 남아 있을 수도 있는 기체는 고순도(99.999%) 질소개스(N<sub>2</sub>) 로 20분간 통기하여 제거하였다.

전해조 내의 전극구성은 Fig. 1과 같이 표준 3-전극 배치를 따랐으며, 기준전극(RE: Reference Electrode)으로 SCE(Saturated Calomel Electrode), 일전극(WE: Working Electrode) 즉 음극 으로 Pd봉(Pd rod, Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경 : 4.0 mm, 길이: 25 mm)을 각각 사용하였다. 상대전극(CE: Counter Electrode) 즉 양극으로 Fig. 1에 도시된 나선형 Pt선

(helical Pt wire, Johnson Matthey Co., 순도: Pt 95%+Ru 5%, 선 직경: 1.1 mm, 나선형 직경: 16 mm, 나선형 횡수: 8.5회, 총 나선형 높이: 25 mm)을 사용하였다. 이러한 나선형 전극은 대칭적인 전류분포 구성에 적합하며, 전해질을 자유롭게 순환시킬 수 있어 전기화학적 핵융합<sup>14)</sup> 실험에 사용되어 왔다.

실험 전에 Pt 상대전극은 화염표면처리(flame annealing) 방 법으로 준비하였으며,<sup>24,25)</sup> 화염표면처리된 Pt 상대전극은 실온 의 N<sub>2</sub>와 공기 내에서 서서히 냉각시켰다. 이러한 화염표면처리 방법은 연마표면처리 방법보다 전극표면 재현 또는 비교에 효 율적이다.<sup>26)</sup> Pd 일전극은 벤젠과 알코올을 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 하였다.<sup>12)</sup>

### 2.2. 측정방법

Pd 일전극에 흡착되는 중간체 즉 수소의 산화환원(oxidation-reduction) 과정을 분석하고, 정상상태의 전극표면을 준비하기 위 하여 순환전압전류 방법을 적용하였다. 적용된 주사전위, 주사 율, 주사횟수는 각각 -0.9 V vs. SCE, 60 mV/s, 5회 이다. 주파수 변화에 따른 위상이동 변화, 흡착자유에너지변화를, 흡 착평형상수, 흡착된 수소원자의 표준자유에너지, 위상이동과 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식의 상관관계 등을 연구조사 하기 위하여 교류임피던스 방법을 사용하였다.<sup>9-11)</sup>

순환전압전류도 도시와 분석은 미국 EG&G PAR Model 273A 전위차계를 PAR Model 270 소프트웨어 패키지로 조정하 여 수행하였다. 반면에, 위상이동 측정과 해석은 미국 EG&G PAR Model 273A 전위차계에 영국 Schlumberger SI 1255 HF 주파수응답분석기(Frequency Response Analyzer)를 결합하 여 PAR Model 388 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다. 재현 가능한 실험결과를 비교분석하기 위하여, 모든 실험측정 은 실온에서 동일한 실험준비, 절차, 조건 등을 따라 수행하였 으며, 전류극성은 미국 전기화학회의 표시방식에 따라 음극전류 와 지연되는 위상이동을 양(+)으로 도시하였다. Frumkin 흡착 등온식의 계산 및 도시, 위상이동과의 비교분석 등은 Microcal Origin 소프트웨어 패키지(Version 5.0)를 사용하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에서 전형적인 순환전 압전류도를 보여준다. 4회와 5회에 주사된 순환전압전류도가 겹 쳐져 있는 것은 Pd 일전극 즉 Pd 음극 표면상태가 정상상태에 도달하였음을 의미한다. 또한, Fig. 2는 순방향 주사시(0 to -0.9 V vs. SCE) PdO<sub>x</sub>의 환원작용에 기인한 음극봉우리(cathodic peak)가 -0.29 V vs. SCE 부근에서 나타나며, -0.8 V vs. SCE 보다 음전위의 절대값이 더 커지면 H<sub>2</sub> 발생에 기인하여 음극전류가 급격히 증가하는 현상을 보여준다. 반면에, 역방향 주사시(-0.9 to 0 V vs. SCE) Pd 음극표면에 흡착된 수소원 자(H<sub>abs</sub>)의 탈착 즉 산화작용에 기인하여 -0.76 V vs. SCE 부 근에서 양극봉우리(anodic peak)가 나타난다.<sup>27)</sup>

수성 전해질(aqueous electrolyte) 내의 Pd 음극표면에서 진행 되는 수소발생은 Fig. 3과 같은 반응과정 또는 경로를 거쳐서 이루어지며, H<sub>abs</sub>는 Pd 음극표면에서 흡수된 수소원자를 나타낸 다.<sup>12)</sup> 따라서, Fig. 2에 도시된 순환전압전류도의 음극봉우리와 양극봉우리 사이(-0.29 to -0.76 V vs. SCE)의 음전위 범위에서 수소원자(H)는 이온(H<sup>+</sup>), 흡착(H<sub>ads</sub>), 흡수(H<sub>abs</sub>) 상태로 공존 한다고 가정할 수 있다. 그 이유는 뒤에서 설명되는 Pd 음극에 서 수소원자의 흡수시 일어나는 발열반응(exothermic reaction) 의 음전위 범위(-0.5 to -0.75 V vs. SCE)와 겹쳐 있기 때문이다.

Fig. 4(a), (b)는 각각 Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에 형성

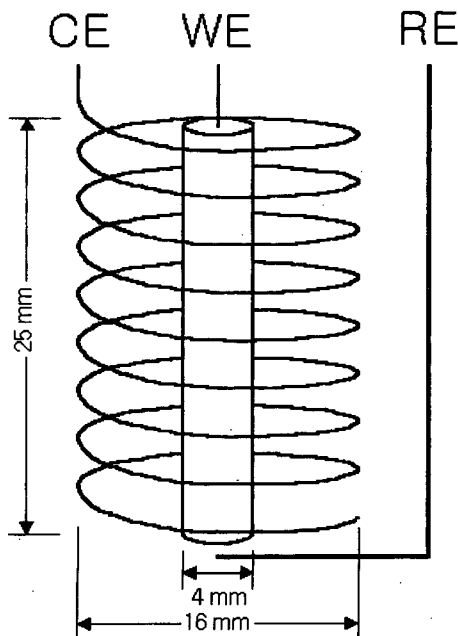


Fig. 1. A schematic diagram of the standard 3-electrode configuration.

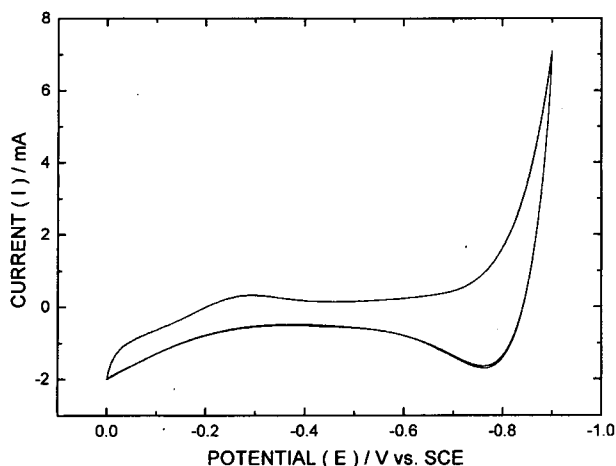


Fig. 2. Typical cyclic voltammograms (4th and 5th scans) at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface. Scan potential: 0 to -0.9 V vs. SCE. Scan rate: 60 mV/s.

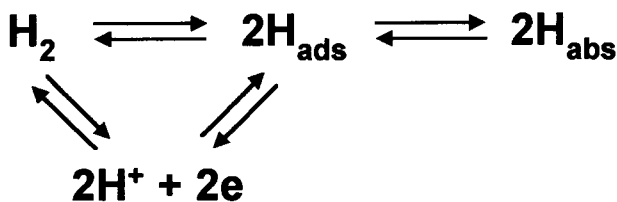


Fig. 3. Schematic reaction paths for the hydrogen evolution at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface.

된 등가회로에 대한 주파수응답 특성과 위상이동 특성을 보여 준다. 주파수에 대한 임피던스의 절대값( $|Z|$  vs.  $f$ )은 log-log 눈금으로 표시하였으며, 주파수응답( $|Z|$  vs.  $f$ ) 및 위상이동( $\phi$  vs.  $f$ ) 곡선은 음전위( $E < 0$ )와 주파수( $f$ )에 따른다. Fig. 4(a)에 도시된 주파수응답 곡선의 경사와 수평부분은 각각 계면등가회로의 용량성과 저항성 거동을 나타낸다.<sup>2,3</sup> 바꾸어 말하면, 경사부분은 계면용량 특성에 따르며 상응하는 중간주파수대(intermediate frequency band: 1~100 Hz)에서 유사용량에 의하여 결정됨을 의미한다.<sup>2,3,9-11</sup> Fig. 4(a)에서 10 Hz는 주파수응답 곡선에서 경사부분의 중앙 즉 중간주파수대(1~100 Hz)의 중심주파수(center frequency)임을 보여준다. 또한, Fig. 4(b)의 위상이동 곡선은 10 Hz에서 최대 위상이동이 나타남을 보여준다. 바꾸어 말하면, 10 Hz는 계면용량과 그에 따른 위상이동 특성이 가장 잘 나타나는 중간주파수로 설정할 수 있음을 의미한다. 물론, 10 Hz를 중심으로 다른 중간주파수를 설정하여도 비슷한 위상이동 특성과 흡착등온식을 얻을 수 있다.<sup>11</sup> 계면용량 또는 유사용량과 위상이동 사이의 관계는 뒤에서 보다 상세히 고찰하였다.

Fig. 4(a)에서 보여주는 계면등가회로의 주파수응답 특성은 정성적으로 중간체 흡착 즉 수소원자의 흡착을 고려한 계면등가회로의 주파수응답 특성과 같다.<sup>2,5,9-11</sup> 따라서, Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에서 수소원자의 흡착을 고려하여 간소화한 등가회로는 Fig. 5와 같으며, Fig. 5에서  $C_D$ 는 이중층용량,  $C_P$ 는 Pd 음극표면에 흡착된 수소원자( $\text{H}_{\text{ads}}$ )에 기인하는 유사용량,  $R_F$ 는 수소원자의 흡착과정 즉  $\text{H}^+$  방전반응에 기인한 Faraday저항을 각각 나타낸다.

앞에서 고찰한 중간주파수(10 Hz)에서 Fig. 5에 상응하는 계면용량( $C_1$ )은 다음과 같이 표현할 수 있다.<sup>2,5,9-11</sup>

$$C_1 \approx C_D + C_P \quad (1)$$

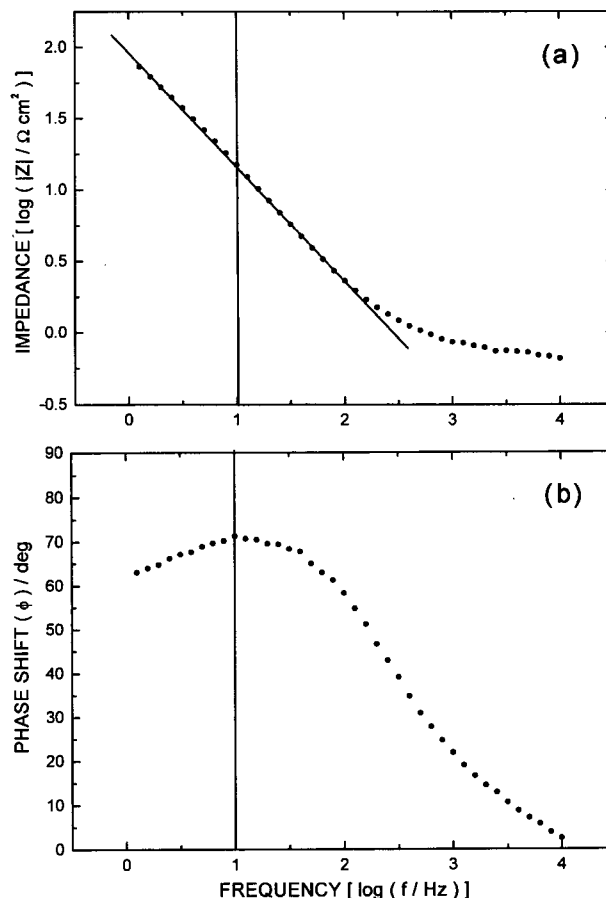


Fig. 4. The Bode plot of the equivalent circuit at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency:  $10^4$  to 1 Hz. ac amplitude: 5 mV. dc potential: -0.7 V vs. SCE. (a) Frequency response ( $|Z|$  vs.  $f$ ) and (b) phase shift ( $\Phi$  vs.  $f$ ) curves.

여기서  $C_P$ 는 유사용량으로서 Frumkin 흡착등온식 조건일 때 다음과 같이 주어진다.<sup>2,3</sup>

$$C_P = (QF/RT)\theta(1 - \theta)/[1 + g\theta(1 - \theta)] \quad (2)$$

$$g \equiv r/RT \quad (3)$$

여기서  $Q$ 는 Pd 음극표면에서  $\text{H}_{\text{ads}}$  단층(monolayer)을 형성하는데 필요한 전하량,  $F$ 는 Faraday상수,  $\theta$ 는  $\text{H}_{\text{ads}}$ 의 표면피복율,  $R$ 은 개스상수,  $T$ 는 절대온도,  $g$ 는 상호작용 패러미터,  $r$ 은  $\text{H}_{\text{ads}}$ 의 표면피복율( $\theta$ )에 따른 흡착자유에너지변화율이며,  $r=0$  즉  $g=0$ 이면 Langmuir 흡착등온식 조건이 된다. 실제로 Pd 음극표면에서는 Fig. 3에 표시된 것 같이 수소원자의 흡수가 일어나고 있으나,<sup>12</sup>

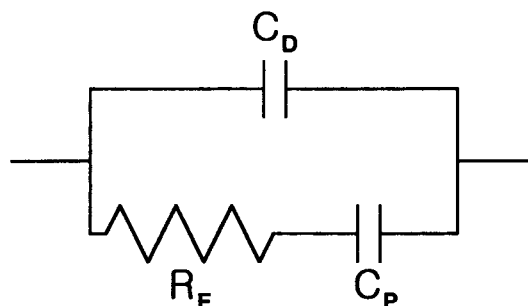


Fig. 5. The simplified equivalent circuit for the hydrogen adsorption at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface.

Table 1. The measured  $C_1$  depending on  $E$ ,  $f$ , and  $\theta$

E (V vs. SCE)	$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )			$\theta$
	10 <sup>4</sup> Hz	10 Hz	1 Hz	
-0.5	7.02	56	64	~0
-0.6	7.02	66	76	0.02
-0.7	7.08	100	230	0.20
-0.8	6.97	389	1497	0.56
-0.9	7.00	898	5235	0.81
-1.0	7.02	1232	8970	0.95
-1.1	7.05	1526	11617	~1

$H_{\text{ads}}$ 의 흡수 또는 확산효과가 고려된 흡착등온식에 관한 연구보고는 없었다고 사료된다.

위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ )와 Frumkin 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )의 상관관계는 다음과 같이 정성적으로 해석할 수 있다.<sup>9-11)</sup> 식 (2)로부터  $\theta \approx 0$ 과 1일 때  $C_p$ 는 무시할 수 있다. 반면에,  $0 < \theta < 1$ 일 때  $C_p$ 는  $\theta < 0.5$  또는  $\theta > 0.5$ 에 따라 각각 증가 또는 감소한다. 그 이유는  $\theta = 0.5$ 일 때  $C_p$ 는 최대치를 갖기 때문이다. 실제적으로,  $0 < \theta < 1$  범위에서  $C_p$ 는  $C_D$  보다 매우 크므로,<sup>2,5)</sup> 식 (1)로부터  $C_1$ 는  $C_p$ 에 의하여 결정된다. 그 이유는 병렬회로에서 저항과 달리  $C_1$ 는 두 성분중 큰 성분 즉  $C_p$ 에 의하여 결정되기 때문이다. Table 1은 음전위와 주파수의 변화에 따른 측정된  $C_1$ 의 크기를 보여준다.

높은 주파수(10<sup>4</sup> Hz)일 때 Fig. 5의 등가회로에서  $R_p$ 와  $C_p$ 의 직렬연결 부분은 무시할 수 있으므로,  $C_D$ 의 크기는  $\sim 7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 추정할 수 있다. 물론,  $C_D$ 는 음전위의 변화에 영향을 받지 않지만 실험에 적용된 교류신호(5 mV)는 작은 섭동(perturbation)이므로 무시할 수 있다.<sup>28)</sup> 따라서,  $C_1$ 의 크기는  $C_p$ 의 영향으로  $\theta = 0.5$  부근을 중심으로 변화가 크게 나타남을 Table 1은 보여준다. 바꾸어 말하면,  $0 < \theta < 1$  범위에서  $C_p$ 는  $C_D$  보다 매우 크다고 해석할 수 있다. 또한, 계면등가회로에 대한 중간주파수 특성을 고려하면,<sup>2,5,9-11)</sup>  $C_1$ 의 중간주파수(10 Hz) 특성도  $C_p$  즉  $\theta$ 에 의하여 결정된다. 앞에서 언급하였듯이,  $\phi$ 는  $C_1$ 에 의하여 결정되므로,  $\phi$ 는  $C_p$  즉  $\theta$ 에 의하여 근사적으로 결정될 수 있다. 따라서,  $\phi$ 와  $E$ 의 관계는  $\theta$ 와  $E$ 의 관계 즉 Frumkin 흡착등온식으로 나타낼 수 있다. 결국, Fig. 4(b)의 10 Hz에서 보여주는  $\phi$ 와  $E$ 의 관계는 Fig. 6에서 보여주는  $\phi$ 와  $E$ 의 관계로 도출할 수 있을 뿐만 아니라, 실제로 측정치를 Frumkin 흡착등온식에 적용시켜 Fig. 7에 도출된  $\theta$ 와  $E$ 의 관계를 구할 수 있다.

Pd 음극표면에서  $H_{\text{ads}}$ 의 형성에 Frumkin 흡착등온식 조건을

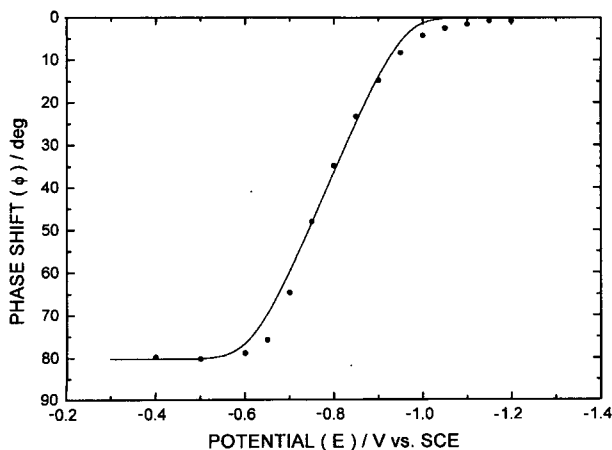


Fig. 6. The phase-shift profile ( $\phi$  vs.  $E$ ) for 10 Hz at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface.

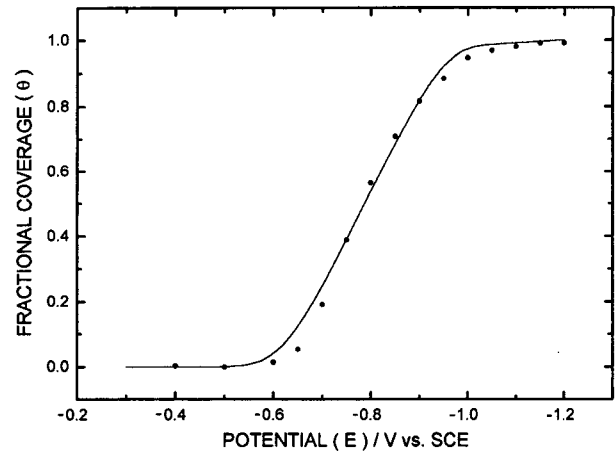


Fig. 7. The calculated Frumkin adsorption isotherm ( $\theta$  vs.  $E$ ) using the data shown in Fig. 6.

적용하면,  $\theta$ 와  $E$ 의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>2,3)</sup>

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(g\theta) = K_0 C_{H^+} [\exp(-EF/RT)] \quad (4)$$

여기서  $K_0$ 는  $g=0$ 일 때 흡착평형상수( $K$ ) 즉 Langmuir 흡착등온식 조건일 때 흡착평형상수,  $C_{H^+}$ 는 bulk 전해질에서  $H^+$ 이온 농도,  $E$ 는 음전위( $E < 0$ )이다. Fig. 8(a), (b), (c)는 Pd/0.5 M LiOH 알칼리성 전해질(pH 12.8) 계면에서 각각  $g = 0, 9, 15$  일 때 식 (4)에 의하여 계산된 Frumkin 흡착등온식을 보여준다. 앞에서 고찰하였듯이,  $g=0$ 일 때 Frumkin 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식이 되며  $K = K_0 = 30$ 이다. Fig. 8은  $g$ 값이 증가하면 도출된  $\theta$ 와  $E$ 의 관계 즉 Frumkin 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식과는<sup>2,11)</sup> 대조적으로  $E$ 의 증가에 따라 완만하게 증가하는 특징을 보여준다.

앞에서 언급하였듯이, 위상이동 변화에 상응하는 Frumkin 흡착등온식은 Fig. 7이 보여주고 있으며, 상호작용패러미터( $g$ )의 크기는 9이다. 바꾸어 말하면, Fig. 7은 Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에서  $H_{\text{ads}}$ 의 형성에 정성적 또는 근사적으로 적용할 수 있는 Frumkin 흡착등온식을 의미한다. 특히,  $\theta \approx 0$ 과  $\theta \approx 1$  부근에서 측정된 위상이동 변화와 계산된 Frumkin 흡착등온식 사이에 오차가 나타나는 것은 식 (1)로부터  $C_1$ 는  $C_p$ 가 아닌  $C_D$ 에 의하여 결정되며, Pd 음극표면에서 수소원자의 흡수 또는 확산 작용이 있기 때문이다. 이러한 비교분석으로부터  $\phi$ 와  $\theta$ 의 관계

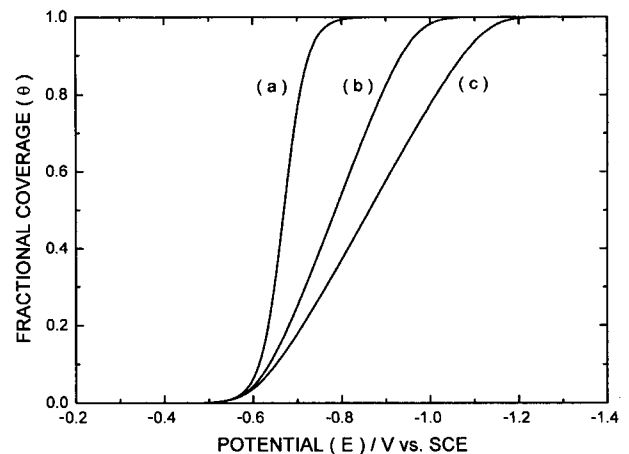


Fig. 8. The Frumkin adsorption isotherms ( $\theta$  vs.  $E$ ) for different values of  $g$  at the Pd/0.5 M LiOH electrolyte interface. (a)  $g = 0$ , (b)  $g = 9$ , and (c)  $g = 15$ .

는 반비례 관계임을 알 수 있으며, 식 (3)으로부터 계산된 흡착 자유에너지변화율( $r$ )은 22.3 kJ/mol이다.

끝으로, Frumkin 흡착등온식 조건일 때 흡착평형상수( $K$ )와  $H_{ads}$ 의 표준자유에너지( $\Delta G_0$ ) 사이의 관계는 다음과 같이 주어진다.<sup>2)</sup>

$$2.3RT \log K = -\Delta G_0 \quad (5)$$

$$K = K_0 \exp(-g\theta) \quad (6)$$

식 (5)와 (6)으로부터  $g = 9$ 일 때  $1 > \theta > 0$ 에 상응하는 계산된  $K$ 와  $\Delta G_0$ 는 각각  $3.7 \times 10^{-3} < K < 30$ 과  $13.9 > \Delta G_0 > -8.4$  kJ/mol이다. 특히,  $1 < K < 30$ 일 때 상응하는  $\Delta G_0$  값이 음(-) 즉  $0 > \Delta G_0 > -8.4$  kJ/mol인 것은 수소원자 흡착과정에서 수소원자의 흡수에 기인하여 Pd 음극으로부터 에너지 방출 즉 발열반응이 있음을 의미한다.<sup>12)</sup> 물론, 이러한 현상은 전기화학적 핵융합 반응이<sup>13)</sup> 아닌, Pd 음극상태, 표준 3-전극 배치, 전해질 종류 등에 따른 전기화학적 발열반응이다.<sup>10)</sup> 또한, 식 (6)으로부터  $1 < K < 30$ 은  $0.38 > \theta > 0$ 에 상응함을 알 수 있으며, Fig. 3에서 보여주는 것 같이 수소원자의 흡수는 흡착 다음에 일어나는 순차적인 반응이다.<sup>12)</sup> 따라서, Fig. 7로부터 수소원자의 흡수는 흡착이 시작되는 음전위(-0.5 V vs. SCE)보다 절대값이 더 클 때 시작된다고 해석할 수 있다. Fig. 7의 Frumkin 흡착등온식으로부터  $\theta = 0.38$ 에 상응하는 음전위(-0.75 V vs. SCE)를 찾을 수 있으므로, 발열반응이 일어나는 음전위( $E_{ext}$ ) 범위는  $-0.75 < E_{ext} < -0.5$  V vs. SCE로 추정할 수 있다.

#### 4. 결 론

Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에서 위상이동( $\phi$ )은 음전위( $E < 0$ ) 및 주파수( $f$ )에 의하여 결정된다. 중간주파수(10 Hz)에서 위상이동( $\phi$ )은 유사용량( $C_p$ )에 따르며, Pd 음극에 흡착된 수소원자( $H_{ads}$ )의 표면피복율( $\theta$ )에 반비례한다. 중간주파수(10 Hz)에서 위상이동( $\phi$  vs.  $E$ )과 표면피복율( $\theta$  vs.  $E$ )과의 상관관계 즉 위상이동 방법은 Frumkin 흡착등온식의 계산 및 도시에 정성적으로 적용할 수 있는 실험적인 방법이다. Pd/0.5 M LiOH 전해질 계면에서  $1 > \theta > 0$ 에 따른 흡착자유에너지변화율( $r$ ), 흡착평형상수( $K$ ), 표준자유에너지( $\Delta G_0$ )는 각각 22.3 kJ/mol,  $3.7 \times 10^{-3} < K < 30$ ,  $13.9 > \Delta G_0 > -8.4$  kJ/mol이다.  $1 < K < 30$  또는  $0.38 > \theta > 0$  범위에서 수소원자의 흡수에 기인한 에너지 방출 즉 발열반응이 Pd 음극에서 있게 된다. 정량적인 해석을 위한 위상이동 방법과 Pd 음극표면에서 흡수 또는 확산되는 수소원자의 작용이 Frumkin 흡착등온식 또는 전극속도론적 패러미터에 미치는 영향에 관한 연구가 보완되어야 한다.

#### 감사의 글

EG&G PAR 273A Potentiostat/Galvanostat, Schlumberger SI 1255 HF FRA, PAR 270 및 PAR 388 Software Packages 등 전기화학 시스템을 구입하여 주신 광주대학교에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
2. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 261, 299, VCH, New York (1993).
3. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 82, 89, 191, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
4. B. V. Tilak, C. P. Chen, and S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 405 (1992); **356**, 319 (1993).
5. S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
6. P. Nikitas, *J. Phys. Chem.*, **94**, 361 (1990).
7. J. C. K. Ho and D. L. Piron, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1144 (1995).
8. L. J. Gao and B. E. Conway, in "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", 388, B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
9. 천장호, 나극환, 응용물리, **11**, 408 (1998).
10. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
11. 천장호, 조성철, 손광철, 한국전기화학회지, **2**, 23 (1999).
12. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 471, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
13. M. Fleischmann and S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 301 (1989).
14. D. Lewis and K. Skoid, *J. Electroanal. Chem.*, **294**, 275 (1990).
15. Y. Fukai, "The Metal-Hydrogen System", Springer-Verlag, Berlin, (1993).
16. O. Yamazaki, H. Yoshitake, N. Kamiya, and K. Ota, *J. Electroanal. Chem.*, **390**, 127 (1995).
17. P. Holst-Hansen and D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, **399**, 243 (1995).
18. H. Kozima, S. Watanabe, K. Hiroe, M. Nomura, and M. Ohta, *J. Electroanal. Chem.*, **425**, 173 (1997).
19. W. Zhang, X. Zhang, and H. Li, *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 31 (1997).
20. G. Mengoli, M. Bernardini, C. Manduchi, and G. Zannoni, *J. Electroanal. Chem.*, **444**, 155 (1998).
21. H. Kozima, S. Watanabe, K. Hiroe, M. Nomura, and M. Ohta, *J. Electroanal. Chem.*, **445**, 223 (1998).
22. D. Gozzi, F. Cellucci, L. Cignini, G. Gigli, M. Tomellini, E. Cisbani, S. Rullani, and G. M. Urciuoli, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 251 (1998).
23. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 72, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
24. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
25. D. Bizzotto, A. McAlees, J. Lipkowski, and R. McCrindle, *Langmuir*, **11**, 3243 (1995).
26. D. M. Kolb, in "Structure of Electrified Interfaces", 65, J. Lipkowski and P. N. Ross, Eds., VCH, New York (1993).
27. C. C. Hu and T. C. Wen, in "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., 332, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
28. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 219, VCH, New York (1993).