

## 수소 전착에 관한 다결정 Ir 표면의 흡착부위 효과

천장호† · 문경현

광운대학교 전자공학과

(1999년 4월 22일 접수 : 1999년 8월 5일 채택)

### Effects of Adsorption Sites of the Polycrystalline Ir Surface on Potentially Deposited H

Jang Ho Chun<sup>†</sup> and Kyeong Hyeon Mun

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

(Received April 22, 1999 : Accepted August 5, 1999)

#### 초 록

0.2 M LiOH 전해질 내의 다결정 Ir 표면에서 저전위 및 과전위 전착된 수소(UPD H 및 OPD H)의 전이와 2 구별되는 흡착부위를 위상이동 방법을 이용하여 연구하였다. 순방향과 역방향 주사시, 순환 전압전류도에 UPD H 봉우리가 나타난다. 위상이동 변화 또는 Langmuir 흡착등온식에 전이영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)이 나타난다. 전이영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)에서 수소 흡착평형상수(K)는  $7.9 \times 10^{-2}$ 에서  $1.5 \times 10^{-4}$  또는  $1.5 \times 10^{-4}$ 에서  $7.9 \times 10^{-2}$ 로 전이한다. 마찬가지로, 수소 흡착표준자유에너지( $\Delta G_{ads}$ )도 6.3 kJ/mol에서 21.8 kJ/mol 또는 21.8 kJ/mol에서 6.3 kJ/mol로 전이한다. 다결정 Ir 표면에서 UPD H와 OPD H는 구별이 가능한 2 종류의 전착된 수소같이 작용한다. UPD H 봉우리와 전이영역은 다결정 Ir 표면에서 UPD H와 OPD H의 2 구별되는 흡착부위에 기인한다.

**Abstract :** The two distinct adsorption sites and transition between the under and over-potentially deposited hydrogen (UPD H and OPD H) on the polycrystalline iridium (poly-Ir) surface in the 0.2 M LiOH electrolyte have been studied using the phase-shift method. At the forward and backward scans, the UPD H peak occurs on the cyclic voltammogram. The transition region on the phase-shift profile or the Langmuir adsorption isotherm occurs at ca. -0.80 to -0.95 V vs. SCE. At the transition region (-0.80 to -0.95 V vs. SCE), the equilibrium constant (K) for H adsorption transits from  $7.9 \times 10^{-2}$  to  $1.5 \times 10^{-4}$  and vice versa. Similarly, the standard free energy ( $\Delta G_{ads}$ ) of H adsorption transits from 6.3 to 21.8 kJ/mol and vice versa. The UPD H and OPD H on the poly-Ir surface act as two distinguishable electroadsorbed H species. Both the UPD H peak and the transition region are attributed to the two distinct adsorption sites of the UPD H and OPD H on the poly-Ir surface.

**Key words :** Adsorption site, Adsorption isotherm, Potentially deposited H, Phase-shift method, Polycrystalline Ir electrode

#### 1. 서 론

귀금속(Pt, Ir, Pd)/수성 전해질 계면에서 음극 수소 발생 반응의 메커니즘과 속도론에 관한 연구는 표면 및 물리전기화학 분야에서 중요하게 연구되어져 온 과제중의 하나이다. 또한, 귀금속/전해질 계면에서 음극 수소 흡착과 흡수에 관한 연구를 위한 많은 실험적 기법이 개발 및 응용되어져 왔으며, 음극 수소 발생 반응에 미치는 수소의 흡착부위 효과에 관한 연구 등은 참고문헌에 상세히 서술되어 있다.<sup>1-4)</sup>

일반적으로, 음극 수소 발생 전위보다 낮은 전위에서 일어나는 저전위 수소 전착을 UPD H(under-potentially deposited H) 이라고 한다. 반면에, 음극 수소 발생 전위보다 높은 전위에서 일어나는 과전위 수소 전착을 OPD H(over-potentially deposited H) 이라고 하며 수소 발생 반응 과정에서 중간체로 작용

을 한다. 따라서, UPD H와 OPD H 사이의 관계와 전이 현상은 수소 발생 반응의 메커니즘과 속도론에 관한 연구와 이해에 중요하다.<sup>5,6)</sup> 귀금속 표면의 2 구별되는 수소 흡착부위에 관한 연구에는 전기화학적 임피던스 분광법과 순환 전압전류 방법이 주로 사용되어져 왔다.<sup>2-4)</sup> UPD H와 OPD H 사이의 관계와 전이 현상은 전해조 내의 음극(일전극)에 인가되는 전위를 변화시킬 때 전극속도론적 파라미터의 변화로써 해석할 수 있다.

최근 제안된 위상이동 방법이 흡착등온식 또는 전극속도론적 파라미터를 추정 및 해석할 수 있는 유용한 실험 방법이 될 수 있음을 고려하면,<sup>7-9)</sup> 위상이동 방법은 귀금속/수성 전해질 계면에서 UPD H와 OPD H 사이의 전이에 상응하는 거시적인 전기화학적 현상과 전극속도론적 파라미터 변화의 연구 조사에도 이용될 수 있다. 그러나, 위상이동 방법을 이용하여 귀금속/수성 전해질 계면에서 UPD H와 OPD H 사이의 전이 현상과 2 구별되는 수소 흡착부위에 관한 연구보고는 없었다.

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

본 논문에서는 다결정 Ir(0.2 M LiOH, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 수성 전해질 계면에서 측정된 순환 전압전류도, Tafel 기울기, Bode 구성도, 위상이동 변화 및 Langmuir 흡착등온식(adsorption isotherm) 등을 비교분석하여, 다결정 Ir의 표면에서 UPD H와 OPD H 사이의 전이 현상과 수소 흡착부위 효과를 연구조사하였다. 이러한 비교분석은 순환 전압전류, 선형소인 전압전류, 교류 임피던스 방법 등을 이용하여 수행하였으며, 연구결과는 표면 및 물리전기화학 분야에 유용한 기초자료가 될 것을 기대한다. 특히, 중간체의 흡착부위 이동에 기인하는 전이 현상과 표면 원자구조의 물리적 재배열에 기인하는 표면 재구성 현상을 구별하는 참고자료가 되기를 기대한다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 준비

Ir은 모든 금속 중에서 부식에 가장 강한 귀금속으로서, Pt의 경도를 높히는데 주로 사용되는 전기촉매 금속임을 고려하여 일전극으로 사용하였다. 전해질로는 음극 수소 발생 반응시 수소보다 전자친화도(electron affinity)가 낮은 알칼리 금속을 고려하여 Li 화합물을 사용하였다. 또한, 인가된 전극전위와 전극 표면에 흡착되는 수소원자의 표면피복을 효과를 용이하게 비교분석하고 전해질의 pH 효과를 고려하여,<sup>10)</sup> LiOH(Alfa Aesar, Johnson Matthey, 순도: 98%)와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Matsunoen, 순도: 특급) 시약을 사용하여 각각 0.2 M LiOH 알칼리성 전해질(pH 12.8)과 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 산성 전해질(pH 1.2)을 준비하여 사용하였다. 사용된 물은 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항률은 18 MΩcm 이상이었다. 준비된 전해질 내에 남아 있을 수도 있는 기체는 고순도(99.999%) 질소가스(N<sub>2</sub>)로 20분간 통기하여 제거하였다.

전해조 내의 전극 구성은 표준 3-전극 배치를 따랐으며, 기준전극으로 SCE(Saturated Calomel Electrode), 일전극 즉 음극으로 Ir선(Ir wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.8%, 직경: 1.0 mm, 표면적: 1.01 cm<sup>2</sup>)을 각각 사용하였다. 상대전극 즉 양극으로 Pt선(Pt wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경: 1.5 mm, 표면적: 1.19 cm<sup>2</sup>)을 사용하였다. 균일한 전극 표면을 준비하기 위하여 Ir 일전극과 Pt 상대전극은 화염 표면처리(flame annealing)한 후, 준비된 Millipore 정수로 급랭(quenching)시켰다.<sup>11,12)</sup> 화염 표면처리된 Ir의 X선 회절(XRD) 분석은 일본 Rigaku사의 X선 회절기를 사용하였으며, Fig. 1에서 보여주는 XRD 모양은 Ir이 다결정체(polycrystalline)임을 보

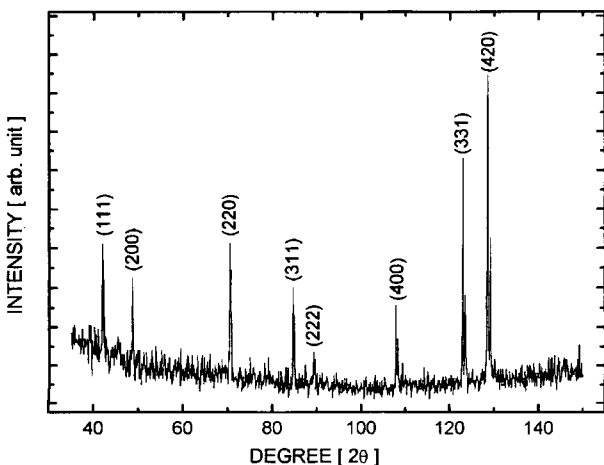


Fig. 1. The XRD pattern for the flame annealed Ir.

여준다.

### 2.2. 실험 측정

Ir 일전극에 흡착되는 중간체 즉 수소의 산화환원(oxidation-reduction) 과정을 분석하고 UPD H 봉우리를 확인하기 위하여 순환 전압전류 방법을 사용하였다. 0.2 M LiOH 전해질에서 적용된 주사전위, 주사율, 주사횟수는 각각 0 to -1.0 V vs. SCE, 50 mV/s, 5회이다. 반면에, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질에서 적용된 주사전위, 주사율, 주사횟수는 각각 0 to -0.45 V vs. SCE, 30 mV/s, 5회이다. UPD H 봉우리가 관측된 0.2 M LiOH 전해질에서 Tafel 기울기를 결정하기 위하여 선형소인 전압전류 방법을 사용하였다. 적용된 주사전위와 주사율은 각각 0 to -1.40 V vs. SCE와 5 mV/s이며, 측정된 가역전위(reversible potential)는 -0.10 V vs. SCE이다. 주파수 이동에 따른 위상이동 변화, 위상이동과 Langmuir 흡착등온식의 상관 관계, UPD H와 OPD H 사이의 전이 현상 등에 따른 전극속도론적 파라미터의 변화 등을 연구조사하기 위하여 교류 임피던스 방법을 사용하였다. 0.2 M LiOH 전해질에서 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위 범위는 각각 10<sup>4</sup> to 1 Hz, 5 mV, -0.50 to -1.30 V vs. SCE 이다. 반면에, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질에서 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위 범위는 각각 10<sup>4</sup> to 0.1 Hz, 5 mV, -0.10 to -0.50 V vs. SCE 이다.

순환 전압전류 및 선형소인 전압전류의 측정과 분석은 미국 EG&G PAR Model 273A 전위차계를 PAR Model 270 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다. 위상이동 측정과 분석은 미국 EG&G PAR Model 273A 전위차계에 영국 Schlumberger SI 1255 HF 주파수응답 분석기를 결합하여 PAR Model 388 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다.

제현 가능한 실험 결과를 비교분석하기 위하여 모든 실험 측정은 실온에서 동일한 실험 준비, 절차, 조건 등을 따라 수행하였으며, 전류극성은 미국 전기화학회의 표시방식에 따라 음극전류와 지연되는 위상이동을 양(+)으로 도시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. UPD H 봉우리

Fig. 2는 다결정 Ir/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 측정된 전형적인 순환 전압전류도로서 순방향 주사시(0 to -1.0 V vs. SCE) 음극 봉우리(cathodic peak)가 -0.82 V vs. SCE 부근에서

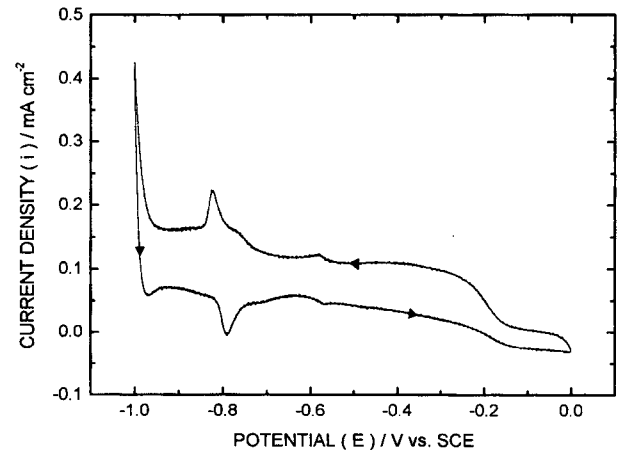


Fig. 2. The typical cyclic voltammograms (fourth and fifth scans) at the poly-Ir/0.2 M LiOH electrolyte interface. Scan potential: 0 to -1.0 V vs. SCE. Scan rate: 50 mV/s.

나타나며, 역방향 주사시(-1.0 to 0 V vs. SCE) 양극 봉우리(anodic peak)가 -0.80 V vs. SCE 부근에서 나타나는 것을 보여준다. 이러한 음극 및 양극 봉우리는 각각 UPD H의 흡착과 탈착에 기인한다. 4회와 5회에 주사된 순환 전압전류도가 겹쳐져 있는 것은 Ir 일전극 즉 Ir 음극이 정상상태에 도달하였음을 의미한다.

Fig. 3는 다결정 Ir/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 Tafel 기울기를 보여준다. Fig. 3(a), (b)에서 보여주는 Tafel 기울기는 각각 60 mV와 240 mV이다. Tafel 기울기(b)가 (a)보다 4배 더 큰 실험 결과와 상대적으로 높은 Tafel 반응의 과전위를 고려하면, 60 mV와 240 mV는 각각 Volmer 반응과 Tafel 반응으로 해석할 수 있다.<sup>1,3)</sup>

Fig. 3에서 보여주는 과전위( $\eta$ )는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = E - E_r \tag{1}$$

여기서 E는 측정된 음전위( $E < 0$ ),  $E_r$ 는 평형상태일 때 가역 전위이다. 앞에서 언급하였듯이, 다결정 Ir/0.2 M LiOH 전해질 계면에서  $E_r$ 는 -0.10 V vs. SCE이다. 따라서, Tafel 기울기(a)의 과전위 범위(-0.90 to -0.98 V vs. SCE)는 음전위 범위(-1.0 to -1.08 V vs. SCE)에 등가적이다. 이것은 Fig. 2의 순환전압전류도에서 보여주는 음극 봉우리 및 골짜기 영역(-0.82 to -0.95 V vs. SCE)과 양극 봉우리 및 골짜기 영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)은 OPD H의 흡탈착 과정 즉 Volmer 반응에 기인한 것이 아니라, UPD H의 흡탈착 과정에 기인한 봉우리와 골짜기 임을 의미한다. 음극 수소 발생 반응 과정에서 OPD H와 달리 UPD H는 중간체 작용을 하지 않는다.<sup>5,6)</sup>

**3.2. Bode 구성도**

Fig. 4는 다결정 Ir/0.2 M LiOH 전해질 계면에 형성된 등가 회로에 대한 주파수응답 및 위상이동 특성을 보여준다. 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 경사부분과 수평부분은 각각 계면등가회로의 용량성 거동과 저항성 거동을 나타낸다. 바꾸어 말하면, 경사부분은 계면용량 특성에 따르며 상응하는 중간주파수대(1~100 Hz)에서 유사용량(pseudocapacitance)과 전기이중층용량의 합에 의하여 근사적으로 결정됨을 의미한다. 물론, 이상적인 용량성 거동이 아

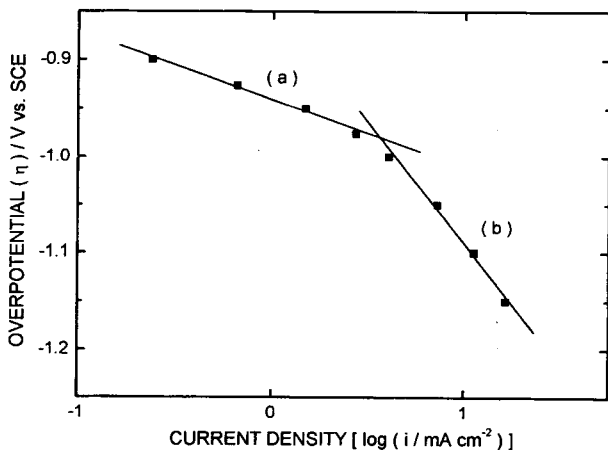


Fig. 3. The Tafel plot at the poly-Ir/0.2 M LiOH electrolyte interface. Scan potential: 0 to -1.40 V vs. SCE. Scan rate: 5 mV/s. (a) Tafel slope: 60 mV and (b) Tafel slope: 240 mV.

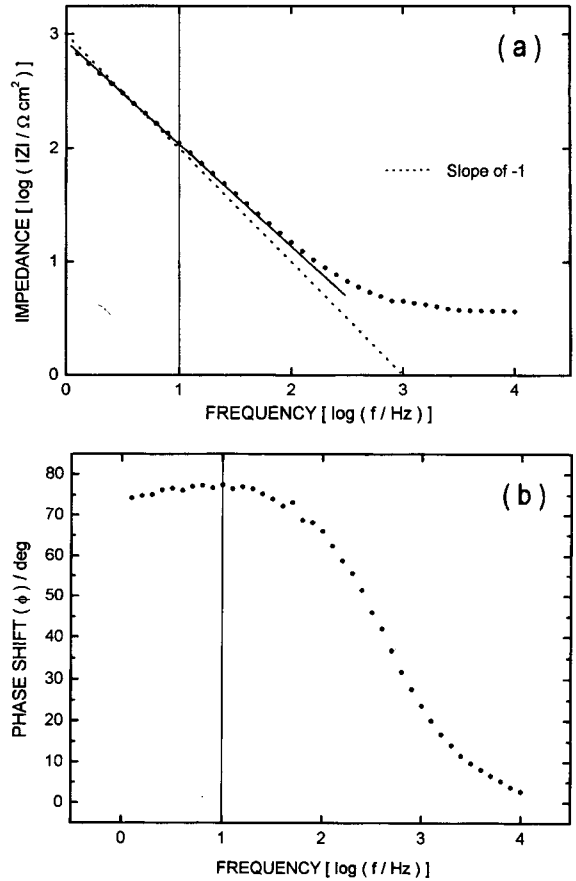


Fig. 4. The Bode plot of the equivalent circuit at the poly-Ir/0.2 M LiOH electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency:  $10^4$  to 1 Hz. AC amplitude: 5 mV. DC potential: -0.70 V vs. SCE. (a) Frequency response curve ( $|Z|$  vs.  $f$ ) and (b) phase-shift curve ( $\phi$  vs.  $f$ ).

니기 때문에 경사부분의 기울기는 -0.97로서 이상적인 용량성 거동의 기울기인 -1에서 -0.03 벗어나 있다. Fig. 4(a)에서 10 Hz는 주파수응답 곡선에서 경사부분의 중앙 즉 중간주파수대의 중심주파수에 근사함을 보여준다. 또한, Fig. 4(b)의 위상이동 곡선은 10 Hz 부근에서 최대 위상이동이 나타남을 보여준다. 바꾸어 말하면, 10 Hz는 0.2 M LiOH 전해질 계면에서 계면용량과 그에 따른 위상이동 특성이 가장 잘 나타나는 중심주파수( $f_c$ )로 설정할 수 있음을 의미한다. 물론, 10 Hz를 중심으로 각각 다른 주파수를 설정하여도 동일한 위상이동 특성과 흡착등온식을 얻을 수 있다.<sup>9)</sup> 음전위의 절대값이 커지면 계면에서 물질전달 과정과 그 영향이 나타날 수 있으므로, Fig. 4 같이 낮은 음전위에서  $f_c$ 를 설정하여 위상이동 변화를 비교분석하였다. 계면용량 또는 유사용량과 위상이동 사이의 관계는 뒤에서 고찰하였다.

**3.3. 위상이동 변화**

Fig. 4(a)에서 보여주는 계면등가회로의 주파수응답 특성은 정성적으로 수소원자의 흡착을 고려한 계면등가회로의 주파수응답 특성과 같다.<sup>13-16)</sup> 따라서, 다결정 Ir/수성 전해질 계면에서 수소원자의 흡착을 고려한 중간주파수대의 등가회로는 Fig. 5 같이 나타낼 수 있으며, Fig. 5에서  $C_D$ 는 이중층용량,  $C_P$ 는 다결정 Ir 표면에 흡착된 수소원자의 표면피복율( $\theta$ )에 기인하는 유사용량,  $R_P$ 는 수소흡착 반응에 기인한 Faraday 저항을 각각 나타낸다.

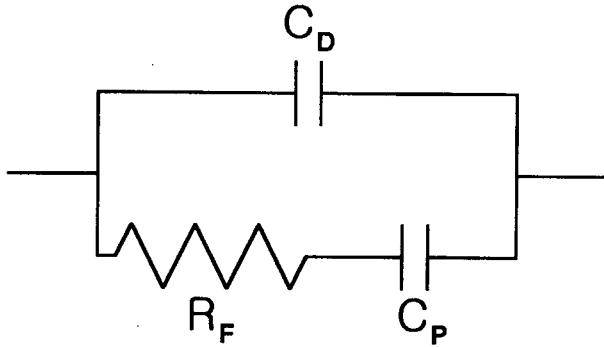


Fig. 5. The simple equivalent circuit for H adsorption at intermediate frequencies.

앞에서 고찰한 중간주파수대에서 Fig. 4와 5에 상응하는 계면용량( $C_1$ )은 다음과 같이 표현할 수 있다.<sup>15)</sup>

$$C_1 \approx C_D + C_P \quad (2)$$

위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ )와 Langmuir 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )의 상관 관계는 다음과 같이 정성적으로 해석할 수 있다.<sup>7-9)</sup> 높은 주파수( $10^4$  Hz)일 때 Fig. 5의 등가회로에서  $R_F$ 와  $C_P$ 의 직렬연결 부분은 무시할 수 있으므로, Table 1로부터  $C_D$ 의 크기는 약 28-93  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 추정할 수 있다. 또한,  $C_P$ 는 인가된  $E$ 에서  $f_c$ 일 때 측정된  $C_1$ 로부터 식 (2)를 이용하여 구할 수 있다. 이러한 관계는 Table 1에 나타나 있으며, 대부분의  $\theta$  범위에서  $C_P$ 는  $C_D$  보다 매우 큼을 보여준다. 따라서, 중간주파수대에서  $C_1$ 는  $C_P$  즉  $\theta$ 에 의하여 근사적으로 결정할 수 있을 뿐만 아니라,  $\phi$ 는  $C_P$ 에 의하여 결정되므로,  $\phi$ 는  $C_P$  즉  $\theta$ 의 관계로 나타낼 수 있다. 결국, 위상이동( $\phi$  vs.  $E$ ) 변화는 Langmuir 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )으로 나타낼 수 있으며, Fig. 4(b)의 10 Hz에서  $\phi$  vs.  $E$  관계는 Fig. 6에서 보여주는  $\phi$  vs.  $E$  관계로 도시할 수 있을 뿐만 아니라, Fig. 7에 도시된  $\theta$  vs.  $E$  관계 즉 Langmuir 흡착등온식을 구할 수 있다.

### 3.4. Langmuir 흡착등온식

Ir 음극 표면에서 수소원자의 흡착에 Langmuir 흡착등온식 조건을 적용하면,  $\theta$ 와  $E$ 의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>17)</sup>

$$[\theta/(1 - \theta)] = K C_{H^+} [\exp(-EF/RT)] \quad (3)$$

여기서  $\theta$ 는 흡착된 수소원자의 표면피복율,  $K$ 는 수소 흡착평형상수,  $C_{H^+}$ 는 bulk 전해질에서  $H^+$  이온 농도,  $E$ 는 음전위( $E < 0$ ),  $F$ 는 Faraday 상수,  $R$ 은 가스상수,  $T$ 는 절대온도이다.

Fig. 7(a),(b)는 각각 Fig. 6(a), (b)의 실험치 즉  $\phi$  vs.  $E$  관

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

$E$ (V vs. SCE)	$C_1$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )		$\theta$
	$10^4$ Hz	( $f_c$ Hz)	
-0.70	93	148 (10)	0.03
-0.75	69	165 (10)	0.14
-0.80*	57*	460 (3)*	0.35*
-0.85*	42*	582 (3)*	0.33*
-0.90*	37*	605 (3)*	0.35*
-0.95*	31*	616 (3)*	0.33*
-1.00	30	543 (32)	0.71
-1.05	29	56 (501)	0.94
-1.10	28	51 (631)	0.96

\*Transition region

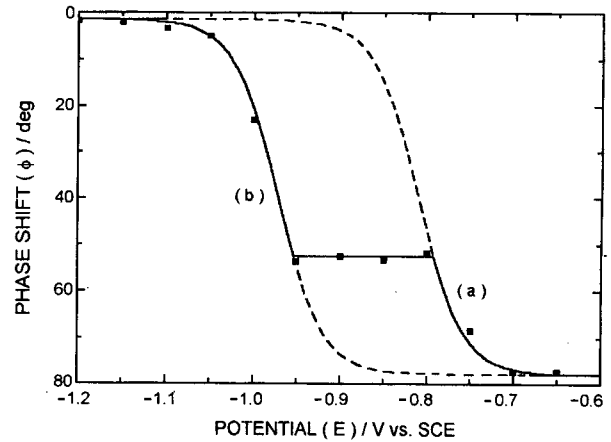


Fig. 6. The phase-shift profile ( $\phi$  vs.  $E$ ) for 10 Hz at the poly-Ir/0.2M LiOH electrolyte interface. (a)  $K = 7.9 \times 10^{-2}$  (UPD H range) and (b)  $K = 1.5 \times 10^{-4}$  (OPD H range).

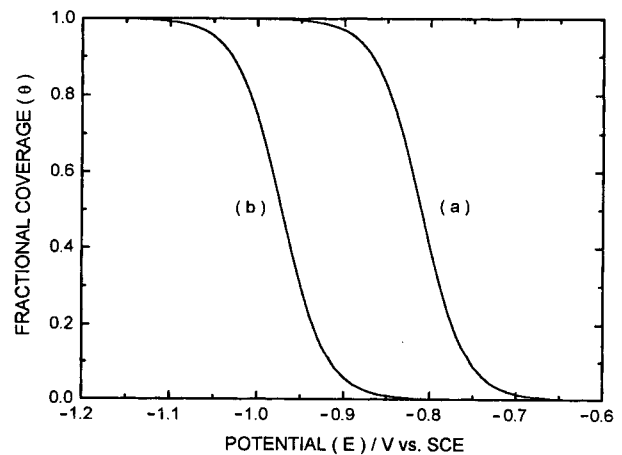


Fig. 7. The calculated Langmuir adsorption isotherm ( $\theta$  vs.  $E$ ) using the data shown in Fig. 6. (a)  $K = 7.9 \times 10^{-2}$  and (b)  $K = 1.5 \times 10^{-4}$ .

계를  $\theta$  vs.  $E$  관계로 환산하여 구한 UPD H와 OPD H의 흡착평형상수( $K$ )를 식 (3)에 대입하여 계산한 Langmuir 흡착등온식을 보여주며, 구간에 따라  $K$ 는  $7.9 \times 10^{-2}$  또는  $1.5 \times 10^{-4}$ 의 값을 갖는다. 이러한 실험 결과는 다결정 Ir 표면에서 특정 음전위 즉 전이영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)을 경계로 수소 흡착 메커니즘의 변화 즉 UPD H와 OPD H 사이에 전이 현상이 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, 다결정 Ir 표면에는 UPD H와 OPD H에 상응하는 2 종류의 수소 흡착부위가 있음을 의미한다.

Langmuir 흡착등온식 조건일 때 수소 흡착평형상수와 표준자유에너지( $\Delta G_{ads}$ ) 사이의 관계는 다음 같이 주어진다.<sup>17)</sup>

$$2.3RT \log K = -\Delta G_{ads} \quad (4)$$

따라서,  $K = 7.9 \times 10^{-2}$ 와  $K = 1.5 \times 10^{-4}$ 일 때 식 (4)로부터 계산된 UPD H와 OPD H의  $\Delta G_{ads}$ 는 각각 6.3 kJ/mol과 21.8 kJ/mol이다.

### 3.5. 전이영역

Fig. 6는 다결정 Ir/0.2M LiOH 전해질 계면의 위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ )에 구간적으로 전이영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)이 나타나고 있음을 보여준다. 이러한 전이영역은 Fig. 7의

Langmuir 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )에서 수소 흡착평형상수( $K$ )가 특정 음전위(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)일 때  $7.9 \times 10^{-2}$ 에서  $1.5 \times 10^{-4}$  또는  $1.5 \times 10^{-4}$ 에서  $7.9 \times 10^{-2}$ 로 변하는 것을 의미한다. 마찬가지로, 수소 흡착표준자유에너지( $\Delta G_{\text{ads}}$ )도 특정 음전위 즉 전이영역을 경계로 6.3 kJ/mol에서 21.8 kJ/mol 또는 21.8 kJ/mol에서 6.3 kJ/mol로 변하는 것을 의미한다.

Fig. 7에서 보여주는 Langmuir 흡착등온식 (a), (b)는 각각 전극 표면이 균일하다는 가정 하에서 적용되었다.<sup>17)</sup> 따라서, 전이영역은 인가된 특정 음전위에 따라 서로 다른 2 수소 흡착평형상수 즉  $K = 7.9 \times 10^{-2}$  또는  $K = 1.5 \times 10^{-4}$ 에 상응하는 수소 흡착부위의 이동이 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, 전이영역은 다결정 Ir/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 특정 음전위(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)일 때 UPD H와 OPD H 사이에 전이 현상이 있음을 의미한다.

Fig. 6과 2로부터 Fig. 6의 위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ )에서 나타나는 전이영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)은 Fig. 2의 순환 전압전류도에서 보여주는 음극 및 양극 봉우리와 골짜기 영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)에 일치함을 알 수 있다. 앞에서 고찰하였듯이, 전이영역은 특정 음전위(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)에서 Ir 음극의 전극속도론적 파라미터( $K$ ,  $\Delta G_{\text{ads}}$ )의 변화 즉 Ir 음극에서 수소 흡착부위의 이동 또는 UPD H와 OPD H

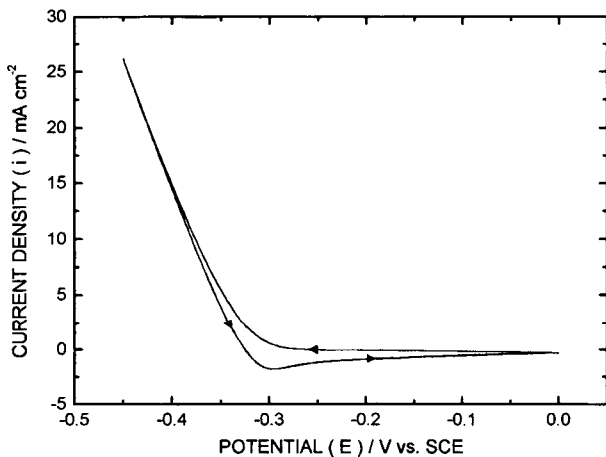


Fig. 8. The typical cyclic voltammograms (fourth and fifth scans) at the poly-Ir/0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte interface. Scan potential: 0 to -0.45 V vs. SCE. Scan rate: 30 mV/s.

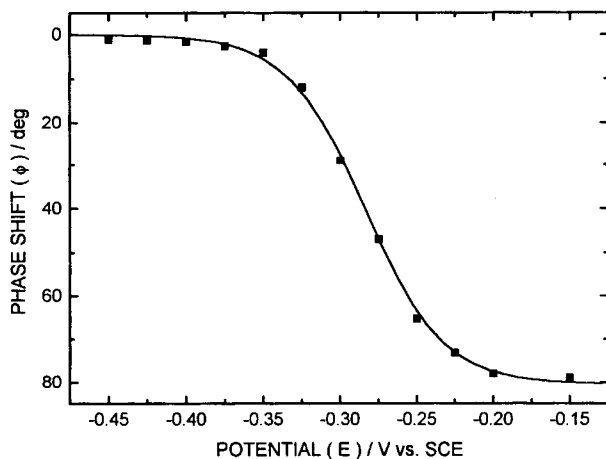


Fig. 9. The phase-shift profile ( $\phi$  vs.  $E$ ) for 1 Hz at the poly-Ir/0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte interface.

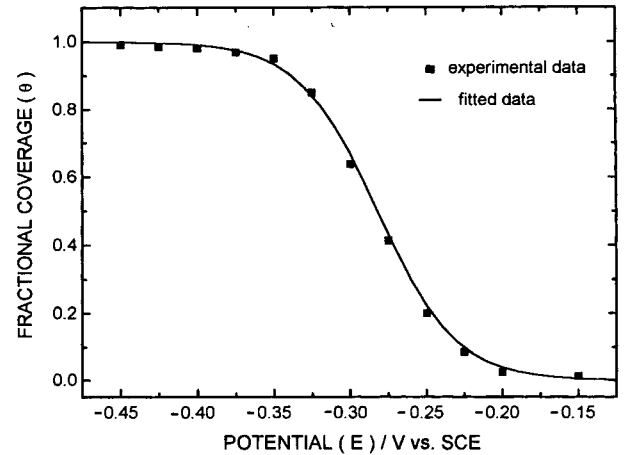


Fig. 10. The comparison of experimental and fitted data for the equilibrium constant ( $K = 2.7 \times 10^{-4}$ ) for H adsorption at the poly-Ir/0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte interface.

사이의 전이를 의미한다. 따라서, 음극 및 양극 봉우리는 Ir 음극에서 Volmer 또는 Tafel 반응 즉 OPD H에 기인한 것이 아니라, UPD H의 흡탈착에 기인한 봉우리로 해석하여야 한다.

끝으로, UPD H와 OPD H 사이의 전이 현상을 표면 재구성 현상으로<sup>2,4)</sup> 해석하는 오류를 피하기 위하여, 동일한 실험 조건 하에서 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  전해질을 사용하여 앞에서 고찰한 내용을 보완하였다. Fig. 8은 다결정 Ir/0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  전해질 계면에서 측정된 전형적인 순환 전압전류도를 보여준다. 0.2 M LiOH 전해질과 달리 UPD H 봉우리가 나타나지 않는 것은 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  전해질의 높은  $\text{H}^+$  이온 농도에 의하여 UPD H 흡착부위가 이미 포화 즉 차폐되었기 때문이다. 같은 이유로, Fig. 9의 위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ )와 Fig. 10의 Langmuir 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )이 보여주는 것 같이 UPD H와 OPD H 사이의 전이 즉 수소 흡착부위 이동에 기인한 전이영역은 나타나지 않는다. Fig. 10과 식 (4)로부터 구한 OPD H에 기인한  $K$ 와  $\Delta G_{\text{ads}}$ 는 각각  $2.7 \times 10^{-4}$ 와 20.4 kJ/mol로서, 0.2 M LiOH 전해질에서 OPD H에 기인한  $K$ 와  $\Delta G_{\text{ads}}$  즉  $1.5 \times 10^{-4}$ 와 21.8 kJ/mol에 근사함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

다결정 Ir/0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  전해질 계면에서 수소 흡탈착 봉우리와 전이영역은 높은  $\text{H}^+$  이온 농도에 기인한 UPD H 흡착부위의 포화 즉 차폐 때문에 나타나지 않는다. 수소의 흡착평형상수( $K$ )와 흡착표준자유에너지( $\Delta G_{\text{ads}}$ )는 각각  $2.7 \times 10^{-4}$ 와 20.4 kJ/mol이다. 다결정 Ir/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 순방향 및 역방향 주사시 순환전압전류도에 UPD H 봉우리가 나타난다. 특정 음전위(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)일 때 위상이동 변화( $\phi$  vs.  $E$ ) 또는 Langmuir 흡착등온식( $\theta$  vs.  $E$ )에 전이영역이 나타난다. 전이영역(-0.80 to -0.95 V vs. SCE)에서 수소 흡착평형상수( $K$ )는  $7.9 \times 10^{-2}$ 에서  $1.5 \times 10^{-4}$  또는  $1.5 \times 10^{-4}$ 에서  $7.9 \times 10^{-2}$ 로 변한다. 마찬가지로, 수소 흡착표준자유에너지( $\Delta G_{\text{ads}}$ )도 6.3 kJ/mol에서 21.8 kJ/mol 또는 21.8 kJ/mol에서 6.3 kJ/mol로 변한다. 다결정 Ir 표면에서 UPD H와 OPD H는 구별이 가능한 2 종류의 전착된 수소같이 작용한다. UPD H 봉우리와 전이영역은 다결정 Ir 표면에서 UPD H와 OPD H의 2 구별되는 수소 흡착부위에 기인한다. 중간주파수대에서 위상이동 방법은 Langmuir 흡착등온식의 결정과 UPD H와 OPD H사이의 전이

현상 해석에 유용한 실험 방법이다.

### 감사의 글

EG&G PAR 273A Potentiostat/Galvanostat, Schlumberger SI 1255 HF FRA, PAR 270 및 PAR 388 Software Packages 등 전기화학 시스템 구입과 본 연구를 지원하여 주신 광운대학교(1999년도 학술연구비)에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. S. Trasatti, "Electrochemical Science and Engineering", H. Gerischer and C. T. Tobias, Eds., Vol. 2, 1, VCH, New York (1993).
2. J. Lipkowski and P. N. Ross, Eds., "Structure of Electrified Interfaces", VCH, New York (1993).
3. B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
4. D. M. Kolb, "Reconstruction Phenomena at Metal-Electrolyte Interfaces", Progress in Surface Science, Vol. 51, No. 2, 109, Pergamon (1996).
5. M. W. Breiter, G. Staikov and W. J. Lorenz, "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., 152, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
6. G. Jerkiewicz and A. Z. Zolfaghari, "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., 31, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
7. 천장호, 나극환, 응용물리, **11**, 408 (1998).
8. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
9. 천장호, 조성칠, 손광철, 한국전기화학회지, **2**, 23 (1999).
10. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 72, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
11. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
12. Ines T. E. Fonseca, M. Irene Lopes and M. Teresa C. Portela, *J. Electroanal. Chem.*, **415**, 89 (1996).
13. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 89, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
14. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", 236, Plenum Press, New York (1977).
15. S. Sarangapani, B. V. Tilak and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
16. X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu and A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1847 (1999).
17. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 261, 299, VCH, New York (1993).