

중간주파수에서 위상이동 변화와 Langmuir 흡착등온식 사이의 관계

천장호[†] · 문경현 · 조종덕

광운대학교 전자공학과

(1999년 10월 2일 접수 : 1999년 11월 23일 채택)

The Relation between the Phase-Shift Profile for the Intermediate Frequencies and the Langmuir Adsorption Isotherm

Jang Ho Chun[†], Kyeong Hyeon Mun and Chong Dug Cho

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

(Received October 2, 1999 : Accepted November 23, 1999)

초 록

다결정 Pt/0.1 M H₂SO₄ 수성 전해질 계면에서 중간주파수 구간의 위상이동 변화와 Langmuir 흡착등온식 사이의 관계를 교류임피던스 방법 즉 위상이동 방법을 이용하여 연구조사하였다. 제안된 계면등가회로는 전해질저항(R_S), Faraday저항(R_F), 흡착유사용량(C_φ)의 등가회로 요소(C_P)의 직렬접속으로 구성된다. 지연되는 위상이동(φ)은 음전위(E) 및 주파수(f)에 따르며, $\phi = -\tan^{-1}[1/2\pi f(R_S + R_F)C_P]$ 이다. 중간주파수(6 Hz)에서 위상이동 변화(φ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 결정에 적용할 수 있는 실험적인 방법이다. 다결정 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 수소의 흡착평형상수(K)와 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 1.8×10^{-4} 와 21.4 kJ/mol이며 과전위 수소흡착(OPD H)에 기인한다.

Abstract : The relation between the phase-shift profile for the intermediate frequencies and the Langmuir adsorption isotherm at the poly-Pt/0.1 M H₂SO₄ aqueous electrolyte interface has been studied using ac impedance measurements, i.e., the phase-shift methods. The suggested interfacial equivalent circuit consists of the serial connection of the electrolyte resistance (R_S), the faradaic resistance (R_F) and the equivalent circuit element (C_P) of the adsorption pseudocapacitance (C_φ). The delayed phase shift (φ) depends on both the cathode potential (E) and frequency (f), and is given by $\phi = -\tan^{-1}[1/2\pi f(R_S + R_F)C_P]$. The phase-shift profile (φ vs. E) for the intermediate frequency (ca. 6 Hz) can be used as an experimental method to determine the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E). The equilibrium constant (K) for H adsorption and the standard free energy (ΔG_{ads}) of H adsorption at the poly-Pt/0.1M H₂SO₄ electrolyte interface are 1.8×10^{-4} and 21.4 kJ/mol, respectively. The H adsorption is attributed to the over-potentially deposited hydrogen (OPD H).

Key words : Adsorption isotherm, Phase-shift method, Poly-Pt electrode

1. 서 론

전극/전해질 계면에서 나타나는 위상각 즉 위상이동은 일반적으로 계면에 형성된 흡착유사용량(adsorption pseudocapacitance)과 전기이중층용량(double layer capacitance)에 기인한다. 특히, 중간체의 전기화학적 흡착반응에 기인하는 흡착유사용량은 전극에 인가된(applied) 전위와 그에 따른 중간체의 표면피복율에 의하여 결정되므로, Langmuir 흡착등온식(adsorption isotherm) 해석에 중요한 파라미터가 된다. Langmuir 흡착등온식은 물리 전기화학에서는 고전적인 모형과 이론임에도 불구하고, 균일한 전극표면의 전극속도론적 파라미터를 결정하는데 유용하게 사용되고 있다. Langmuir 흡착등온식의 해석, 적용조건 등은 참고문헌에 서술되어 있다[1-3].

교류임피던스 방법은 전극/전해질 계면에서 전기화학적 흡착,

부식반응 등 표면과정과 관련된 등가회로를 결정하는데 유용하게 사용되어져 왔으며[4,5], 전극에 인가된 전위에 따라 변하는 전기화학적 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy) 결과를 비교분석하면 전기화학적 반응메커니즘을 추정할 수 있다. 특히, 중간주파수 구간에서 측정되는 Bode구성도 즉 주파수응답 및 위상이동 특성은 전극/전해질 계면에서 진행되는 전기화학적 현상 해석에 중요한 학술적 정보를 내포하고 있음에도 불구하고, Langmuir 흡착등온식과 관련된 체계적인 해석 방법에 관한 연구보고는 거의 없었다고 판단된다.

최근 제안된 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식의 결정과 해석에 관한 위상이동 방법은 실험적, 정성적 임에도 불구하고 흡착등온식과 그에 따른 전극속도론적 파라미터를 추정 및 해석하는데 유용한 방법이 될 수 있음을 제시하였다[6-11]. 특히, 기존의 실험 및 측정에는 고가의 정밀장비가 사용됨에도 불구하고 일목요연한 비교분석과 해석에 어려움이 있음을 고려하면, 위상이동 방법에 관한 보다 체계적인 해석 방법의 제안과 보완

[†]E-mail: jhchun@daisy.kwangwoon.ac.kr

은 학술적 의의가 있다고 사료된다.

본 논문에서는 관련 국내외 학술지에 발표된 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식 해석에 관한 위상이동 방법을[6-11] 수정 및 보완하여 정량적으로 제시하였다. Langmuir 흡착등온식 조건 즉 균일(homogeneous)한 전극표면을 준비하기 위하여 다결정 Pt 전극을 사용하였다. 저전위 및 과전위 수소흡착과 전이현상에 기인한 전이영역에서 주파수응답 및 위상이동 특성의 중복과 혼돈을 피하고 이해를 쉽게 하기 위하여 알칼리성 전해질(KOH, LiOH) 대신 산성 전해질(H_2SO_4)을 사용하였다[9-11]. 다결정 Pt/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 측정된 Bode구성도를 중간주파수 구간에서 비교분석하여 최적의 계면등가회로와 위상이동 관계식을 제시하였다. 또한, 최적 중심주파수 설정 및 이동에 따른 위상이동 변화를 제시하여 Langmuir 흡착등온식을 해석하였다. 이러한 비교분석과 해석은 순환전압전류와 교류임피던스 방법 등을 이용하여 수행하였으며, 연구결과는 표면 및 물리전기화학 분야에 유용한 기초자료 특히, 중간체의 흡착에 기인한 흡열 및 발열반응, 흡착부위 효과, 수소 흡착부위 전이현상 등 전기화학적 계면현상을 연구조사하는데 유용한 방법이 되기를 기대한다.

2. 실험

2.1. 실험 준비

일전극(working electrode)으로 표면 및 물리전기화학 분야에서 가장 중요하게 사용되는 전기촉매 귀금속인 Pt를 사용하였다. 높은 H^+ 농도에 의한 저전위 수소흡착부위의 포화 효과와 [12] 전해질의 pH 효과를 고려하여[13], H_2SO_4 (Junsei, 순도: 특급) 시약을 사용하여 0.1 M H_2SO_4 산성 전해질(pH 0.99)을 준비하였다. 사용된 물은 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항률은 18 M Ω cm 이상이였다. 준비된 전해질 내에 남아 있을 수도 있는 기체는 고순도(99.999%) 질소가스(N_2)로 20분간 통기하여 제거하였다.

전해조 내의 전극구성은 표준 3-전극 배치를 따랐으며, 기준전극으로 SCE(Saturated Calomel Electrode), 일전극 즉 음극으로 고순도의 Pt선(Pt wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.9985%, 직경: 1.0 mm, 표면적: 1.01 cm^2)을 각각 사용하였다. 상대전극 즉 양극으로 Pt선(Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경: 1.5 mm, 표면적: 1.03 cm^2)을 사용하였다. 균일한 전극표면을 준비하기 위하여 Pt 일전극과 상대전극은 각각 화염표면처리(flame annealing)한 후, 준비된 Millipore정수로 급랭(quenching)시켰다 [14]. 화염표면처리된 Pt 일전극의 X선 회절(XRD) 분석은 일본 Rigaku사의 X선 회절기를 사용하였으며, Fig. 1에서 보여주는 XRD 모양은 화염표면처리된 Pt 일전극이 잘 정돈된 단결정(111)이라기 보다는 다결정임을 보여준다[11].

2.2. 실험 측정

다결정 Pt 일전극에 흡착되는 수소의 산화 및 환원과정을 비교분석하며, 정상상태의 전극표면을 준비하기 위하여 순환전압전류 방법을 사용하였다. 적용된 주사전위, 주사율, 주사횟수는 각각 0 to -0.45 V vs. SCE, 30 mV/s, 5회이다. 특히, 다결정 Pt 일전극에서 저전위 수소흡착부위를 확인하기 위하여 동일 조건하에서 표면적과 주사전위를 각각 0.034 cm^2 와 0 to -0.28 V vs. SCE로 변경하여 별도의 순환전압전류도(Fig. 11)를 구하였다[11]. 인가된 음전위와 주파수에 따른 위상이동 변화, 위상이동과 Langmuir 흡착등온식 사이의 관계와 전극속도론적 파라미터를 연구조사하기 위하여 교류임피던스 방법을 사용하였다. 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위 범위는 각

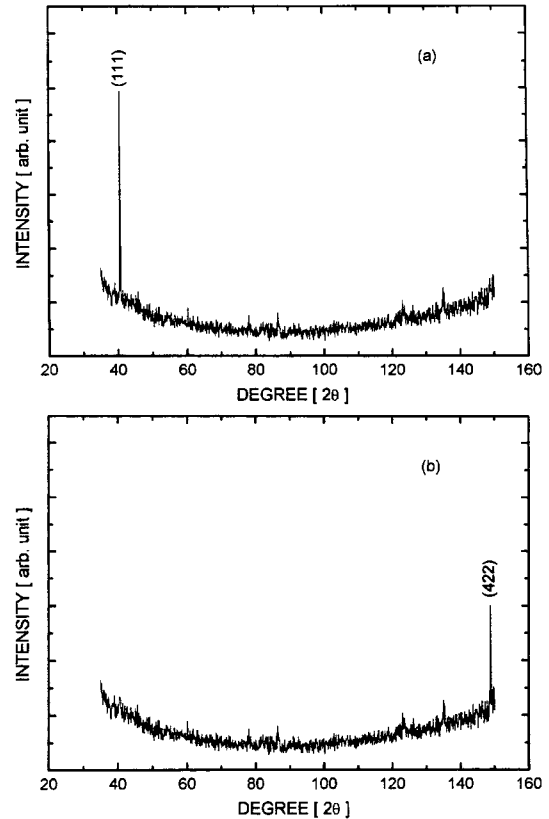


Fig. 1. The XRD patterns for the flame annealed Pt on different positions. (a) Vertical direction and (b) horizontal direction.

각 10^4 to 1 Hz, 5 mV, -0.05 to -0.50 V vs. SCE 이다.

순환전압전류 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.

재현 가능한 실험 결과를 비교분석하기 위하여 모든 실험과 측정은 실온에서 동일한 실험 준비, 절차, 조건 등을 따라 수행하였으며, 전류극성은 음극전류와 지연되는 위상이동을 음(-)으로 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면 등가회로

변화되고 있는 전극과정을 그대로 정확하게 나타낼 수 있는 등가회로는 없다. 따라서, 중간체의 흡착 등 제한된 조건을 고려한 다양한 등가회로 모형이 제안되었으며[2-5,15-18], 수소흡착과 발생을 고려한 계면등가회로는 Fig. 2 같이 나타낼 수 있다. Fig. 2에서 R_S 는 전해질저항, R_{Pt} 는 H^+ 방전작용에 기인한 Faraday 저항, R_p 는 흡착된 수소 재결합작용에 기인한 Faraday 저항, C_p 는 수소흡착에 기인한 흡착유사용량(C_0)의 등가회로 요소[17], C_D 는 전기이중층용량이다. 중간주파수에서 Fig. 2의 계면 등가회로는 등가회로 요소의 크기에 따라 Fig. 3(a) 또는 3(b)와 같이 나타낼 수 있으며, 고주파수에서 R_S 와 C_D 는 실험적으로 측정할 수 있다. 계면등가회로의 주파수 특성은 참고문헌에 서술되어 있다[2,3,17,18]. Table 1은 중간주파수(6 Hz)에서 측정된 Fig. 3의 계면등가회로 요소의 크기를 보여준다. Table

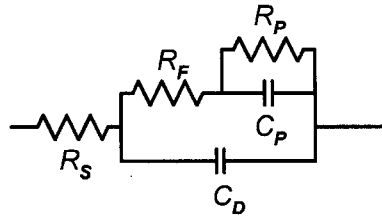


Fig. 2. The equivalent circuit for the cathodic hydrogen evolution reaction at the poly-Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface.

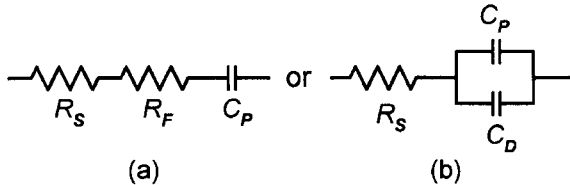


Fig. 3. The interfacial equivalent circuit for the cathodic hydrogen evolution reaction at intermediate frequencies. (a) A serial connection of R_F and C_P or (b) a parallel connection of C_P and C_D.

Table 1. The experimentally measured elements of the interfacial equivalent circuits at the intermediate frequency (ca. 6 Hz)

E (V vs. SCE)	-φ (deg)	R _S + R _F (Ω)	C _P (μF cm ⁻²)	R _F [*] (Ω)	C _D [*] (μF cm ⁻²)	θ ^{**}
-0.175	85.8	5.644	3.313×10 ²	3.140	1.751×10 ³	≈ 0
-0.200	85.6	5.544	3.492×10 ²	3.138	4.224×10 ³	0.002
-0.225	83.9	7.166	3.751×10 ²	3.139	5.220×10 ³	0.022
-0.250	73.5	16.25	4.589×10 ²	3.141	2.501×10 ³	0.144
-0.275	45.6	19.78	1.248×10 ³	3.152	1.958×10 ³	0.471
-0.300	21.9	8.217	7.624×10 ³	3.176	1.963×10 ³	0.749
-0.325	7.1	4.85	4.192×10 ⁴	3.219	8.725×10 ²	0.921
-0.350	3.0	4.395	1.096×10 ⁵	3.407	2.290×10 ²	0.970
-0.375	1.5	4.349	2.240×10 ⁵	3.467	1.479×10 ²	0.988
-0.400	1.0	4.413	3.296×10 ⁵	3.500	1.055×10 ²	0.994
-0.425	0.7	4.670	4.220×10 ⁵	3.514	8.194×10 ¹	0.997
-0.450	0.5	5.051	5.695×10 ⁵	3.533	6.196×10 ¹	≈ 1

*Experimentally measured at the high frequency (ca. 10⁴ Hz).

**Experimentally determined.

1에서 θ는 흡착된 수소의 표면피복율을 의미한다.

3.2. 위상이동 변화

Figs. 3(a)와 3(b)에서 보여주는 계면등가회로에 상응하는 위상각 즉 위상이동(φ)은 각각 식 (1)과 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi = -\tan^{-1}[1/2\pi f(R_S + R_F)C_P] \quad (1)$$

$$\phi = -\tan^{-1}[1/2\pi fR_S(C_P + C_D)] \quad (2)$$

$$C_P \equiv C_\phi \text{ or } \propto C_\phi \quad (3)$$

$$C_\phi = \gamma(d\theta/dE) \quad (4)$$

여기서 C_φ는 수소흡착에 기인한 흡착용량, γ는 θ의 포화 표면피복율에 상응하는 전하량, θ는 흡착된 수소의 표면피복율, E는 인가된 음전위이다. 식 (1)과 (2)에서 φ가 음(-)인 것은 지연되는 위상을 의미한다. 식 (1)과 Table 1로부터 φ는 C_P 또는 θ에 결정됨을 알 수 있다. Table 2는 Fig. 3(a)에 도시된 계면등가회로에 상응하는 식 (1)에 표시된 φ가 Fig. 3(b)에 도시된 계면등가회로에 상응하는 식 (2)에 표시된 φ보다 더 정확하게 다

Table 2. The comparison of measured and calculated phase shifts at the intermediate frequency (ca. 6 Hz).

E (V vs. SCE)	-φ (deg)	-φ* (deg)	-φ** (deg)
-0.175	85.8	86.0	76.2
-0.200	85.6	85.8	61.6
-0.225	83.9	84.2	56.5
-0.250	73.5	74.3	70.7
-0.275	45.6	47.1	69.1
-0.300	21.9	22.9	41.1
-0.325	7.1	7.4	10.9
-0.350	3.0	3.2	4.1
-0.375	1.5	1.6	2.0
-0.400	1.0	1.0	1.3
-0.425	0.7	0.8	1.0
-0.450	0.5	0.5	0.8

*Calculated phase shift using equation (1).

**Calculated phase shift using equation (2).

결정 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 적용됨을 보여준다. 따라서, 앞으로 고찰할 위상이동 방법과 Langmuir 흡착등온식 해석에는 Fig. 3(a)에 도시된 계면등가회로에 상응하는 식 (1)에 표시된 φ를 사용하였다. Tables 1과 2는 중간주파수에서 위상이동 변화(φ vs. E)를 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)에 관계지을 수 있음을 보여준다.

Figs. 4와 5는 각각 다결정 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 주파수응답 특성과 위상이동 특성을 보여준다. Fig. 4에서 주파수에 대한 임피던스의 절대값(|Z| vs. f)은 log-log 눈금으로 표시하였다. 주파수응답(|Z| vs. f) 및 위상이동(φ vs. f) 곡선은 음전위(E)와 주파수(f)에 따르며, 중간주파수 구간(1~40 Hz)에서 그 특성이 가장 잘 나타난다. 바꾸어 말하면, 중간주파수일 때 가장 정확한 계면등가회로를 추정할 수 있으며, 중간주파수 구간의 중앙부분 즉 중심주파수(6 Hz)는 Figs. 4와 5에 수직선으로 나타냈다.

Fig. 6는 다결정 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 수소 흡착 과정에 관한 명확하게 구별되는 두 주파수응답 곡선을 보여준다. 경사부분과 수평부분은 각각 계면등가회로의 용량성 거동과 저항성 거동을 나타낸다. Fig. 6(a)는 중간주파수 구간 즉 1~40 Hz에서 저항성 거동은 무시할 수 있음을 의미한다. 그 이유는 경사부분의 기울기가 -0.99로서 이상적인 용량성 거동일 때 기울기 -1에 근접하기 때문이다. 이러한 결과는 다결정 Pt 음극표면의 수소흡착을 무시할 수 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, C_P는 최소치 또는 θ ≈ 0임을 의미한다. 결국, 식 (1)로부터 φ는

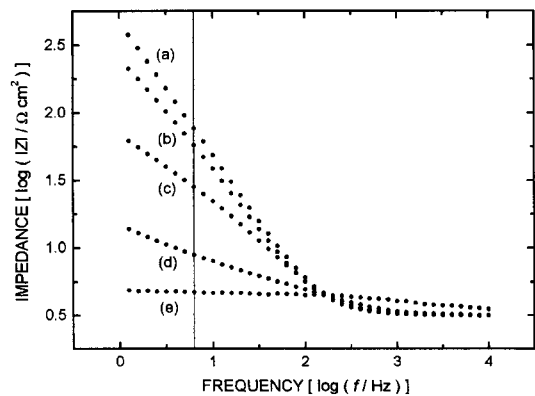


Fig. 4. The frequency response (|Z| vs. f) curves at the poly-Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency: 10⁰ to 1 Hz. AC amplitude: 5 mV. DC potential: (a) -0.175 V, (b) -0.25 V, (c) -0.275 V (d) -0.30 V and (e) -0.425 V vs. SCE.

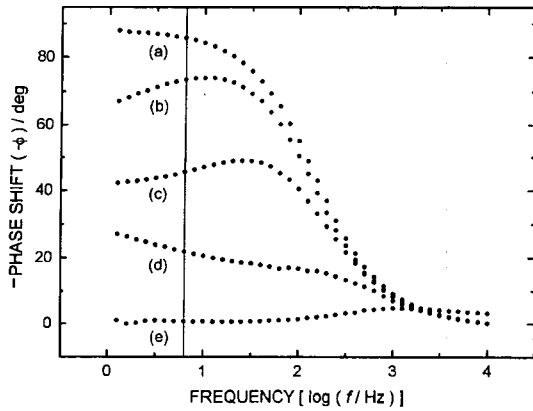


Fig. 5. The phase-shift (ϕ vs. f) curves at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency: 10^1 to 1 Hz. AC amplitude: 5 mV. DC potential: (a) -0.175 V, (b) -0.25 V, (c) -0.275 V, (d) -0.30 V and (e) -0.425 V vs. SCE.

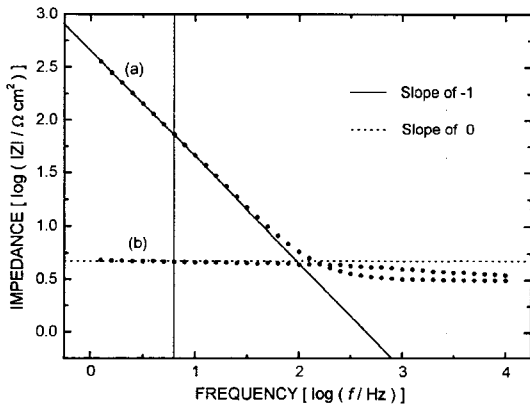


Fig. 6. The comparison of two extremely distinguishable frequency response ($|Z|$ vs. f) curves for H adsorption at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. DC potential: (a) -0.20 V and (b) -0.425 V vs. SCE.

최대 절대값($< 90^\circ$)을 Fig. 5(a) 또는 Tables 1과 2 같이 갖게 된다. 반면에, Fig. 6(b)는 중간주파수 구간 즉 1~40 Hz에서 용량성 거동은 무시할 수 있음을 의미한다. 그 이유는 경사부분의 기울기가 0에 근접하기 때문이다. 이러한 결과는 다결정 Pt 음극표면의 수소흡착이 포화되었음을 의미한다. 바꾸어 말하면, C_p 는 최대치 또는 $\theta \approx 1$ 임을 의미한다. 결국, 식 (1)로부터 ϕ 는 최소 절대값($> 0^\circ$)을 Fig. 5(e) 또는 Tables 1과 2 같이 갖게 된다. 이러한 결과는 중간주파수에서 위상이동($-90^\circ \leq \phi \leq 0^\circ$)은 표면피복율($0 \leq \theta \leq 1$)에 잘 상응함을 의미한다.

Fig. 4(a) 또는 6(a)에서 6 Hz는 주파수응답 곡선에서 경사부분의 중앙 즉 중간주파수 구간(1~40 Hz)의 중심주파수에 근사함을 보여준다. 인가된 E의 절대값이 커지면, 다결정 Pt 표면에서 수소흡착 표면피복율도 커지기 때문에 Fig. 4(a) 또는 6(a) 같이 낮은 초기 음전위에서 중심주파수를 설정하여 Fig. 7 같이 위상이동 변화(ϕ vs. E)를 나타내었다.

3.3. Langmuir 흡착등온식

다결정 Pt 표면에서 수소원자의 흡착에 Langmuir 흡착등온식 (θ vs. E) 조건을 적용하면, 다음과 같이 쓸 수 있다[3].

$$[\theta/(1-\theta)] = KC_{H^+} [\exp(-EF/RT)] \quad (5)$$

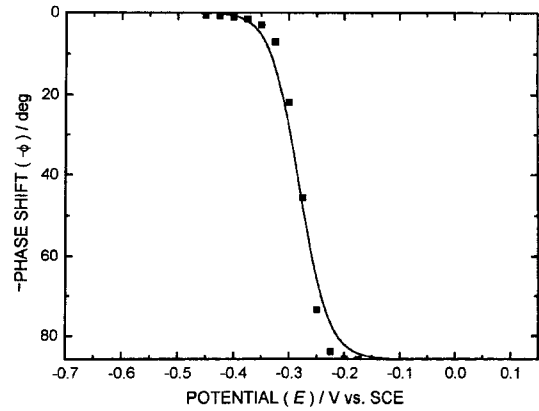


Fig. 7. The phase-shift (ϕ vs. E) profile for ca. 6 Hz at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface.

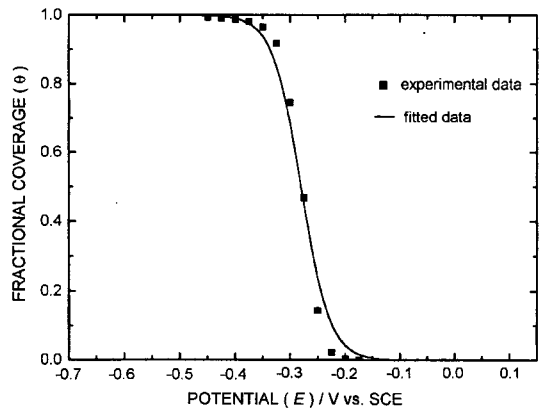


Fig. 8. The comparison of experimental and fitted data for the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Equilibrium constant (K): $K = 1.8 \times 10^{-4}$.

여기서 K는 수소 흡착평형상수, C_{H^+} 는 bulk 전해질에서 H^+ 농도, E는 인가된 음전위, F는 Faraday 상수, R은 가스상수, T는 절대온도이다.

Fig. 8에서 보여주는 θ vs. E 관계는 Fig. 7의 실험치 즉 ϕ vs. E 관계를 Fig. 5와 6에서 제시한 방법으로 구하여 비교한 것이며, Fig. 7 및 8과 식 (5)를 이용하여 구한 Langmuir 흡착 등온식은 수소 흡착평형상수(K)가 1.8×10^{-4} 임을 보여준다.

Figs. 9와 10은 각각 중간주파수 구간의 시작과 끝 즉 1 Hz와 40 Hz일 때 ϕ vs. E와 상응하는 θ vs. E 관계를 보여준다. Fig. 10에서 보여주는 θ vs. E 관계는 Fig. 8과 동일함을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 중심주파수의 설정이 합리적임을 의미하며, θ vs. E 관계는 ϕ vs. E의 크기보다는 모양에 의하여 결정됨을 보여준다. 결론적으로, 중간주파수 구간(1~40 Hz)의 중앙부분 즉 중심주파수(6 Hz)에서 위상이동 변화(ϕ vs. E) 즉 위상이동 방법은 Langmuir 흡착등온식 (θ vs. E)을 결정할 수 있는 유용한 실험 방법이라고 말할 수 있다.

Langmuir 흡착등온식 조건일 때 수소 흡착평형상수와 표준자유에너지(ΔG_{ads}) 사이의 관계는 다음 같이 주어진다[3].

$$2.3RT \log K = -\Delta G_{ads} \quad (6)$$

따라서, $K = 1.8 \times 10^{-4}$ 일 때 식 (6)로 부터 계산된 ΔG_{ads} 는 21.4 kJ/mol이다.

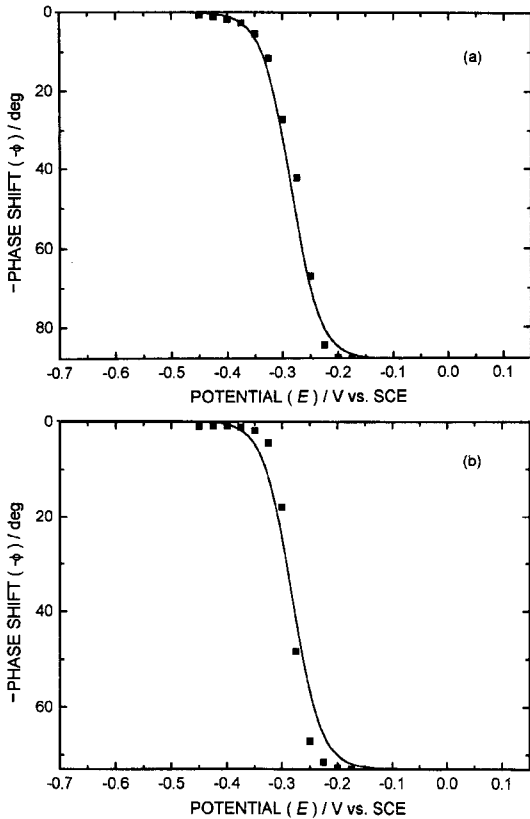


Fig. 9. The phase-shift (ϕ vs. E) profiles at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. (a) ca. 1 Hz and (b) ca. 40 Hz.

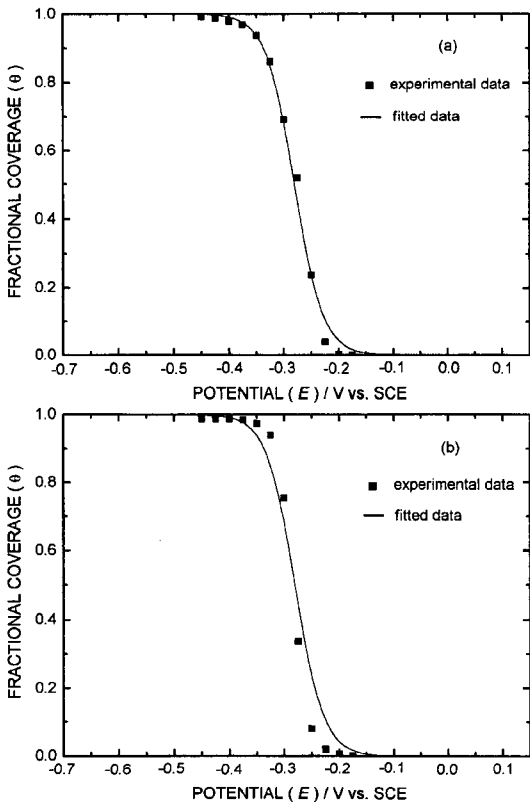


Fig. 10. The comparison of experimental and fitted data for the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Equilibrium constant (K): $K = 1.8 \times 10^{-4}$. (a) ca. 1 Hz and (b) ca. 40 Hz.

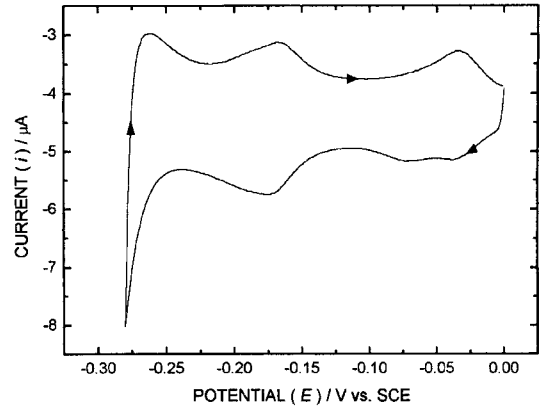


Fig. 11. The typical cyclic voltammogram (fifth scan) at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Surface area: 0.034 cm^2 . Scan potential: 0 to -0.28 V vs. SCE . Scan rate: 30 mV/s .

3.4. 과전위 수소흡착

Fig. 11은 다결정 Pt/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 측정된 전형적인 순환전압전류도로써 H_2SO_4 전해질 내의 다결정 Pt 전극에서 일반적으로 나타나는 대칭적인 저전위 수소흡착(under-potentially deposited hydrogen: UPD H)봉우리를 보여준다. 또한, Fig. 11은 -0.173 V vs. SCE 에서 마지막 UPD H 봉우리가 나타나고 있음을 보여준다.

지금까지 고찰한 위상이동 변화와 상응하는 Langmuir 흡착등온식은 모두 Fig. 11에서 보여주는 마지막 UPD H 봉우리 범위 밖에서(-0.175 to -0.45 V vs. SCE) 측정된 결과를 근거로 한 것이다. 따라서, 다결정 Pt 표면에 흡착된 수소는 과전위 수소흡착(over-potentially deposited hydrogen: OPD H)에 기인한 것이라고 해석할 수 있다. 또한, 교류임피던스를 측정하기 이전 즉 순환전압전류 측정시(0 to -0.45 V vs. SCE), 0.1 M H_2SO_4 전해질의 높은 H^+ 농도에 의하여 다결정 Pt 표면의 UPD H 흡착부위는 이미 포화되었다고 추정된다[12]. 따라서, 동일한 조건일 때 LiOH 전해질 내에서 나타나는 UPD H와 OPD H 사이의 전이영역은 H_2SO_4 전해질 내에서는 나타나지 않는다[10, 11].

4. 결 론

제안된 계면등가회로는 인가된 음전위(E) 즉 수소흡착에 따라 전해질저항(R_s), Faraday 저항(R_F), 흡착유사용량(C_p)의 등가회로 요소(C_p)의 직렬접속으로 구성된다. 지연된 위상이동(ϕ)은 음전위(E) 및 주파수(f)에 따르며, $\phi = -\tan^{-1}[1/2\pi f(R_s + R_F)C_p]$ 로 주어진다. 제안된 중간주파수에 관한 계면등가회로와 상응하는 위상이동 관계식은 다결정 Pt/0.1 M H_2SO_4 수성 전해질 계면에 잘 적용된다. 중간주파수에서 위상이동($-90^\circ \leq \phi \leq 0^\circ$)은 표면피복율($0 \leq \theta \leq 1$)에 잘 상응한다. 중간주파수(6 Hz)에서 위상이동 변화(ϕ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 결정과 해석에 유용한 실험 방법이다. 다결정 Pt/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 수소의 흡착평형상수(K)와 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 1.8×10^{-4} 와 21.4 kJ/mol 이며 과전위 수소흡착(OPD H)에 기인한다.

감사의 글

EG&G PAR 273A Potentiostat/Galvanostat, Schlumberger SI 1255 HF FRA, PAR 270 및 PAR 388 Software Packages

등 전기화학 시스템 구입을 지원하여 주신 광운대학교 초대 총장님께 감사드립니다.

참고문헌

1. E. Gileadi, "Electrosorption", E. Gileadi, Editor, 1, Plenum Press, New York (1967).
2. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 78, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
3. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 261, 299, VCH, New York (1993).
4. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", 236, Plenum Press, New York (1967).
5. J. R. Scully, D. C. Silverman and M. W. Kendig, Editors, "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation", ASTM, Philadelphia, PA (1993).
6. 천장호, 나극환, *응용물리*, **11**, 408 (1998).
7. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
8. 천장호, 조성철, 손광철, *한국전기화학회지*, **2**, 23 (1999).
9. 천장호, 문경현, *한국전기화학회지*, **2**, 144 (1999).
10. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, submitted (1999).
11. 천장호, 조종덕, *한국전기화학회지*, **2**, 213 (1999).
12. 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).
13. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 72, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
14. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
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. D. A. Harrington and B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **32**, 1703 (1987).
18. S. Morin, H. Dumont and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 39 (1980).