Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 3, No. 2, 2000, 109-114

위상이동 방법에 의한 다결정 Ir/H_2SO_4 수성 전해질 계면에서 과전위 수소흡착에 관한 해석

천장호† · 문경현

광운대학교 전자공학과 미션테크놀로지연구소

(2000년 2월 14일 접수 : 2000년 4월 14일 채택)

An Analysis on the Over-Potentially Deposited Hydrogen at the Polycrystalline Ir/H_2SO_4 Aqueous Electrolyte Interface Using the Phase-Shift Method

Jang Ho Chun† and Kyeong Hyeon Mun

Mission Technology Research Center, Dept. of Electronic Engineering, Kwangwoon Univ., Seoul 139-701, Korea

(Received February, 14, 2000 : Accepted April, 14, 2000)

초 록

다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 수성 전해질 계면에서 중간주파수 구간의 위상이동 변화와 Langmuir 흡착등온식 사이의 관계를 교류임피던스 방법 즉 위상이동 방법을 이용하여 연구 조사하였다. 간소화된 계면 등가회로는 전해질저항(R_S), Faraday저항(R_F), 흡착유사용량(C_ϕ)의 등가회로 요소(C_P)의 직렬접속으로 구성된다. 음전위(E)에 대한 위상이동(-ϕ)과 표면피복율(θ)의 변화율[Δ(-ϕ)/ΔE, Δθ/ΔE]을 비교 및 제시하였다. 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(1 Hz)에서 위상이동 변화(-ϕ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 결정에 적용할 수 있는 실험적인 방법이다. 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 수소의 흡착평형상수(K)와 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 2.0×10^{-4}와 21.1 kJ/mol 이며 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-Ir/0.1 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface has been studied using ac impedance measurements, i.e., the phase-shift methods. The simplified 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 comparison of the change rates of the $\Delta(-\phi)/\Delta E$ and $\Delta\theta/\Delta E$ are represented. 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. 1 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-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface are 2.0×10^{-4} and 21.1 kJ/mol, respectively. The H adsorption is attributed to the over-potentially deposited hydrogen (OPD H).

Key words : Adsorption isotherm, Phase-shift method, Polycrystalline Ir electrode

1. 서 론

음극 수소발생 반응에 관한 수소흡착 과정을 연구 조사할 때 수소흡착 평형상수와 표준자유에너지는 Langmuir 흡착등온식(adsorption isotherm)을 이용하여 쉽게 결정할 수 있다. 특히, H+의 방전 반응 즉 수소원자의 흡착에 기인하는 흡착유사용량(adsorption pseudocapacitance)은 전극에 인가된(applied) 음전위와 흡착된 수소의 표면피복율(fractional surface coverage) 변화에 의하여 결정되므로 Langmuir 흡착등온식 결정과 해석에서 가장 중요한 등가회로 요소이다. 따라서, Langmuir 흡착등온식은 물리 및 계면 전기화학 분야에서는 고전적인 모형과 이론임에도 불구하고 유용하게 사용되어져 왔다. Langmuir 흡착등온식에 관한 내용은 참고문헌에 서술되어 있다[1-3].

전극에 인가된 음전위에 따라 변하는 전기화학적 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy) 결과를 비교 분석하면 음전위 수소흡착 과정과 관련된 계면 등가회로를 결정할 수 있다[4,5]. 특히, 최근에 제안된 일련의 위상이동(phase shift) 방법은 중간주파수 구간에서 측정되는 Bode 구성도 즉 주파수 응답 및 위상이동 또는 위상각 특성은 전기촉매 금속/수성 전해질 계면에서 진행되는 수소흡착 과정의 이해와 해석에 중요한

†E-mail: jhchun@daisy.kwangwoon.ac.kr

학술적 정보를 내포하고 있음을 잘 보여주고 있다[6-11].

본 논문에서는 위상이동 방법을 이용하여 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 음극 수소발생 반응이 진행될 때 적용할 수 있는 Langmuir 흡착등온식을 결정하여 과전위 수소흡착 현상을 해석하였다. 먼저, 위상이동 방법에 따라 계면 등가회로와 위상이동 관계식을 제시하였다. 측정된 Bode 구성도를 중간주파수 구간에서 비교 분석하여 최적 중심주파수를 설정한 후, 위상이동 변화에 상응하는 Langmuir 흡착등온식을 결정하여 수소흡착 과정을 해석하였다. 이러한 비교 분석과 해석은 순환전압전류와 교류임피던스 방법 등을 이용하여 수행하였으며, 연구결과는 물리 전기화학 분야에 유용한 기초 연구자료 특히, 음극 수소발생 반응시 수소의 흡착평형상수 및 표준자유에너지, 수소흡착부위(hydrogen adsorption site) 효과, 수소 흡착부위 전이(hydrogen adsorption site transition) 현상 등 전기화학적 계면현상을 연구 조사하는 데 유용한 방법이 되기를 기대한다.

2. 실 험

2.1. 실험 준비

산성 전해질에 가장 강한 전기촉매 금속인 Ir을 일전극(working electrode)으로 사용하였다. 높은 H^+농도에 의한 저전위 수소 흡착부위의 포화 또는 차폐 효과와[12] 전해질의 pH 효과를 고려하여[13], H_2SO_4(Matsunoen, 순도: 특급) 시약을 사용하여 0.1 M H_2SO_4 수성 전해질(pH 1.19)을 준비하였다. 사용된 정수는 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항률은 18 MΩcm 이상이었다. 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 Ir선(Ir wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.8%, 직경: 1.0 mm, 표면적: ~1.01 cm^2)을 각각 사용하였다. 상대전극 즉 양극으로 Pt선(Pt wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경: 1.5 mm, 표면적: ~1.03 cm^2)을 사용하였다. 균일한 전극표면을 준비하기 위하여 Ir 일전극과 Pt 상대전극은 각각 화염표면처리(flame annealing)한 후, 준비된 Millipore정수로 급랭(quenching)시켰다[14]. 화염 표면처리된 Ir 일전극의 X선 회절(XRD)분석은 일본 Rigaku사의 X선 회절기를 사용하였으며 다결정(polycrystalline)이었다.

2.2. 실험 측정

다결정 Ir 일전극에 인가된(applied) 음전위에 따른 저전위 수소흡착 봉우리를 분석하고, 정상상태의 전극표면을 준비하기 위하여 순환전압전류 방법을 사용하였다. 적용된 주사전위, 주사율, 주사횟수는 각각 0 to -0.270 V vs. SCE, 30 mV/s, 5회이다. 인가된 음전위와 주파수에 따른 위상이동 변화, 위상이동과 Langmuir 흡착등온식 사이의 관계와 전극속도론적 패러미터를 연구 조사하기 위하여 교류임피던스 방법을 사용하였다. 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위 범위는 각각 10^4 to 0.1 Hz, 5 mV, -0.05 to -0.50 V vs. SCE 이다. 또한, 정확한 전기이중층용량을 측정하기 위하여 교반기(stirrer)를 사용하여 별도의 보완 실험을 수행하였다. 적용된 주사주파수(10^5 to 100 Hz)는 전해질 내의 교반봉 회전이 저주파수 및 중간주파수에서는 불가피하게 잡음원(noise source)이 되는 것을 고려하여 정하였다.

순환전압전류 측정과 분석은 미국 EG&G PAR Model 273 A 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 비교 분석하기 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 전극 과정을 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 계면 등가회로는 Fig. 1 같이 나타낼 수 있다. Fig. 1에서 R_S는 전해질저항, R_F는 H^+의 흡착 즉 방전 반응에 기인한 Faraday저항, R_P는 흡착된 수소의 재결합 반응에 기인한 Faraday저항, C_P는 흡착유사용량(C_ϕ)의 등가회로 요소[17], CD는 전기이중층용량이다. 실제로 전극표면에 선점유 및 흡착된 이온(preoccupied and preadsorbed ions) 또는 특이흡착(specific adsorption)된 이온 등으로 C_P는 오직 수소흡착 반응에 기인한 C_ϕ보다 매우 크게 나타난다. 그러나 전극전위 변화에 따른 C_P 변화는 C_ϕ 변화에 상응하므로[17], 수소의 흡착과정을 정확하게 추정할 수 있으며, Figs. 3 및 4는 이러한 사실을 직접 뒷받침하여 준다.

전극표면에 흡착된 수소의 표면피복율 대부분 범위($0<\theta<1$)에서 C_P 즉 C_ϕ는 C_D보다 매우 크며, 수소발생에 기인한 R_P는 R_F보다 매우 크므로 중간주파수대에서 계면 등가회로에 미치는 C_D와 R_P의 영향은 무시할 수 있다[2]. 따라서, 다결정 Ir 일전극에 인가된 음전위의 중간주파수 범위에서 Fig. 1의 계면 등가회로는 Fig. 2 같이 간소화 할 수 있다. Table 1은 중간주파수(1 Hz)에서 측정된 Fig. 2의 계면 등가회로 요소의 크기를 보여준다. 음전위의 증가에 따라 C_D가 감소하는 현상은 전극표면에서 발생하는 H_2 기포에 따른 실질적인 표면적의 감소 효과에 기인한다고 사료된다. 인가된 주파수가 무한대이며, 전극표면에 선점유 및 흡착된 이온 또는 특이흡착된 이온 등의 영향이 없

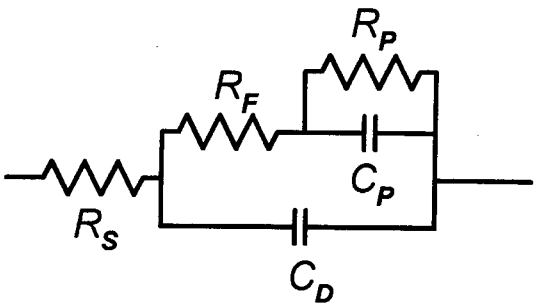

Fig. 1. The interfacial equivalent circuit for the cathodic hydrogen evolution reaction at the poly-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface.

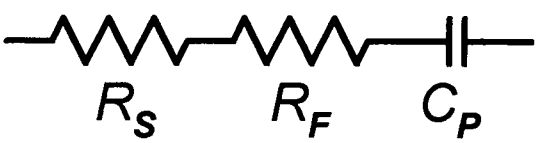

Fig. 2. The simplified interfacial equivalent circuit for the intermediate frequencies.

Table 1. The measured values of the interfacial equivalent circuit elements at the intermediate frequency (ca. 1 Hz)

E (V vs. SCE)	$R_S + R_F$ (Ω)	C_P (μF/²)	R_S* (Ω)	C_D* (μF/²)
-0.200	17.86	1.802×10^3	2.984	54.28
-0.225	20.46	1.785×10^3	2.987	55.32
-0.250	30.48	1.840×10^3	2.989	55.77
-0.275	30.06	4.446×10^3	2.982	54.59
-0.300	9.979	2.643×10^4	2.993	52.90
-0.325	5.023	1.410×10^5	2.996	50.76
-0.350	4.395	4.313×10^5	2.981	49.64
-0.375	4.340	7.841×10^5	3.004	46.95
-0.400	4.306	1.857×10^6	3.024	44.10
-0.425	4.650	2.000×10^6	3.059	40.23
-0.450	4.636	2.250×10^6	3.100	36.55
-0.475	4.771	2.41810^6	3.157	34.08

*Measured with stirring at the high frequency (ca. 8 kHz).

는 이상적인 계면조건이면 R_S와 C_D는 보다 정확하게 측정될 수 있다. 최적 중간주파수(1 Hz)의 설정에 대한 고찰은 뒤에서 하였으며, 계면 등가회로의 주파수 특성은 참고문헌에 서술되어 있다[2,3,17,18].

3.2. 위상이동 변화

Fig. 2에서 보여주는 계면 등가회로에 상응하는 지연된 위상각 즉 위상이동(-ϕ)은 식 (1) 같이 나타낼 수 있다.

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

$$C_P \cong C_\phi \text{ or} \propto C_\phi \quad (2)$$

$$C_\phi = \gamma(d\theta/dE) \quad (3)$$

여기서 C_ϕ는 Langmuir 흡착등온식 조건이 적용될 때 수소흡착에 기인한 흡착유사용량(adsorption pseudocapacitance), γ는 θ의 포화 표면피복율에 상응하는 전하량, θ는 흡착된 수소의 표면피복율, E는 인가된 음전위이다. 식 (1)에서 ϕ가 음(-)인 것은 지연되는 위상을 의미한다. 식 (1)과 Table 1로부터 ϕ는 CP 또는 θ에 의하여 결정됨을 알 수 있다. Table 2는 Fig. 2의 간소화된 계면 등가회로와 상응하는 식 (1)에 표시된 ϕ가 정확하게 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 적용됨을 보여준다.

Fig. 3는 Table 2에 표시된 측정치를 이용하여 계산 및 도시된 위상이동 변화율과 표면피복 변화율 즉 Δ(-ϕ)/ΔE와 Δθ/ΔE로서 Langmuir 흡착조건을 만족시킬 때의 전형적인 흡착유사용량(C_ϕ) 특징을 보여준다[2]. 바꾸어 말하면, 중간주파수에서 위상이동 변화(-ϕ vs. E)와 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)은 정확하게 상응함을 의미한다. Fig. 4는 다결정 Pt/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서도 예상한 데로 비슷한 실험 결과를 얻을 수 있음을 잘 보여준다[19]. 반면에, Figs. 3 및 4에서 보여주는 뾰족한 정점(변곡점) 없이 고원(plateau)영역이 나타나면 Frumkin 흡착등온식이 된다. Frumkin 흡착등온식의 특징은 음전위의 증가에 따라 Langmuir 흡착등온식의 기울기가 완만하게 변화되는 모양이며 주로 전극표면의 상태가 비균질(inhomogeneous)일 때 나타난다. 고원영역의 폭은 상호작용 패러미터(interaction parameter: g)에 의하여 결정되며 g=0 일 때 Frumkin 흡착등온식은

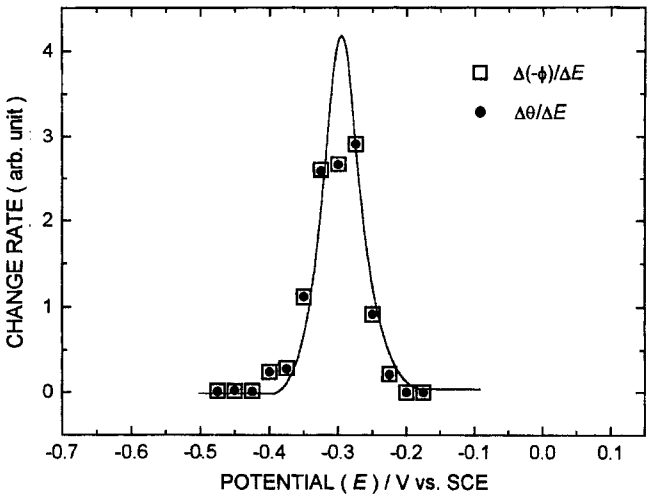

Fig. 3. The comparison of the change rates of the Δ(-ϕ)/ΔE and the Δθ/ΔE at the poly-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface.

Table 2. The comparison of the measured and calculated phase shifts at the intermediate frequency (ca. 1 Hz)

E (V vs. SCE)	-ϕ (deg)	-ϕ* (deg)	θ**
-0.200	78.6	78.6	≈0
-0.225	77.1	77.1	0.019
-0.250	70.6	70.6	0.103
-0.275	50.0	50.0	0.368
-0.300	31.1	31.1	0.611
-0.325	12.7	12.7	0.847
-0.350	4.8	4.8	0.949
-0.375	2.8	2.8	0.974
-0.400	1.1	1.1	0.996
-0.425	1.0	1.0	0.997
-0.450	0.9	0.9	0.999
-0.475	0.8	0.8	≈1

*Calculated phase shift using equation (1).
**Estimated using the measured phase shift (-ϕ).

Langmuir 흡착등온식이 된다[1-3,6,7]. Figs. 5와 6는 각각 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 주파수응답 특성과 위상이동 특성을 보여준다. Fig. 5에서 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(0.1~10 Hz)에서 그 특성이 가장 잘 나타난다. 바꾸어 말하면, 중간주파수일 때 가장 정확한 계면 등가회로를 추정할 수 있으며, 중간주파수 구간의 중앙부분 즉 중심주파수(1 Hz)는 Figs. 5와 6에 수직선으로 나타냈다.

Fig. 7은 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 수소흡착과정에 관한 명확하게 구별되는 두 주파수응답 곡선을 보여준다. 경사부분과 수평부분은 각각 계면 등가회로의 용량성 거동과 저항성 거동을 나타낸다. Fig. 7(a)는 중간주파수 구간 즉 0.1~10 Hz에서 저항성 거동은 무시할 수 있음을 의미한다. 그 이유는 이상적인 용량성 거동일 때의 기울기 -1에 근접하기 때문이다. 이러한 결과는 다결정 Ir 전극표면에 흡착된 수소원자

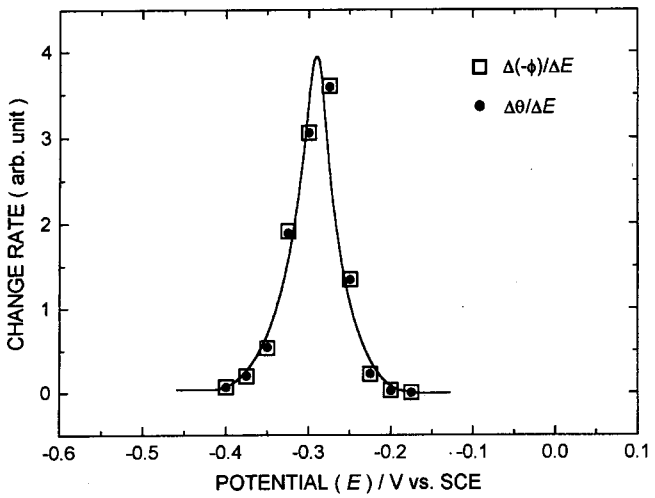

Fig. 4. The comparison of the change rates of the Δ(-ϕ)/ΔE and the Δθ/ΔE at the poly-Pt/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface.

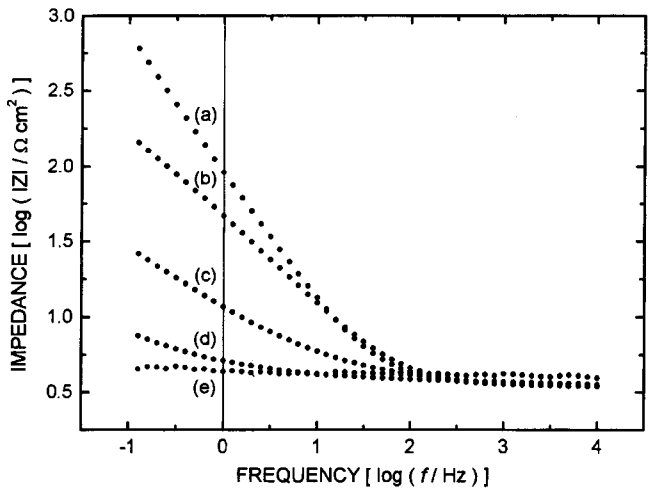

Fig. 5. The frequency response (|Z| vs. f) curves of the equivalent circuit at the poly-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency: 104 to 0.1 Hz. AC amplitude: 5 mV. DC potential: (a) -0.225 V, (b) -0.275 V, (c) -0.300 V, (d) -0.325 V, and (e) -0.400 V vs. SCE.

가 매우 적거나, 무시할 수 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, C_P는 최소치 또는 θ≈0 임을 의미한다. 결국, 식 (1)로부터 -ϕ는 최대치(<90°)를 Fig. 5(a) 또는 Table 2 같이 갖게 된다. 반면에, Fig. 7(b)는 중간주파수 구간 즉 0.1~10 Hz에서 용량성 거동은 무시할 수 있음을 의미한다. 그 이유는 경사부분의 기울기가 0에 근접하기 때문이다. 이러한 결과는 다결정 Ir 전극표면의 수소흡착이 포화되었음을 의미한다. 바꾸어 말하면, C_P는 최대치 또는 θ≈1 임을 의미한다. 결국, 식 (1)으로부터 -ϕ는 최소치(>0°)를 Fig. 6(e) 또는 Table 2 같이 갖게 된다. 이러한 결과는 중간주파수에서 위상이동(0°≤ -ϕ≤ 90°)은 표면피복율(0≤ θ ≤ 1)에 잘 상응함을 의미한다.

Fig. 5(a) 또는 7(a)에서 1 Hz는 주파수응답 곡선에서 경사부분의 중앙 즉 중간주파수 구간(0.1~10 Hz)의 중심주파수에 근사함을 보여준다. 인가된 E의 절대값이 커지면, 다결정 Ir 전극표면에서 수소흡착 표면피복율도 커지기 때문에 Fig. 5(a) 또는 7(a) 같이 낮은 초기 음전위에서 중심주파수를 설정하여 Fig. 8 같이 위상이동 변화(-ϕ vs. E)를 나타내었다.

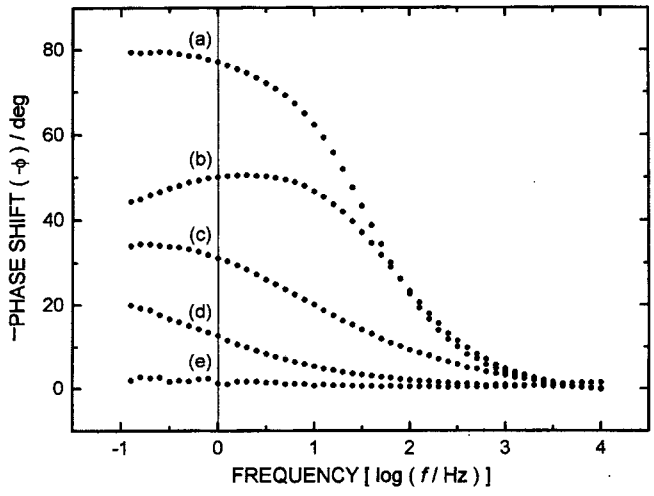

Fig. 6. The phase-shift (-ϕ vs. f) curves of the interfacial equivalent circuit at the poly-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency: 104 to 0.1 Hz. AC amplitude: 5 mV. DC potential: (a) -0.225 V, (b) -0.275 V, (c) -0.300 V, (d) -0.325 V, and (e) -0.400 V vs. SCE.

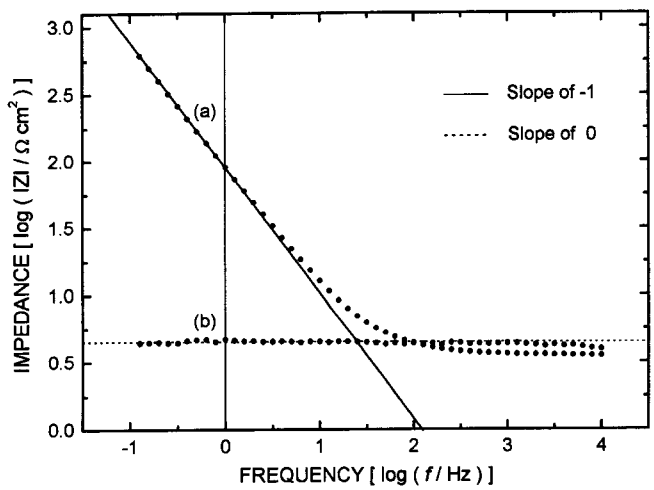

Fig. 7. The comparison of two extremely distinguishable frequency response (|Z| vs. f) curves for H adsorption at the poly-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. DC potential: (a) -0.200 V and (b) -0.450 V vs. SCE.

3.3. Langmuir 흡착등온식

다결정 Ir 전극표면에 흡착되는 수소원자에 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 조건을 적용하면 다음과 같이 쓸 수 있다[3].

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

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

Fig. 9에서 보여주는 (θ vs. E) 관계는 Fig. 8의 실험치 즉 (-ϕ vs. E) 관계를 Figs. 6와 7에서 제시한 방법으로 구하여 비교한 것이며, Figs. 8 및 9과 식 (4)를 이용하여 구한 Langmuir 흡착등온식은 수소 흡착평형상수(K)가 2.0×10^{-4} 임을 보여준다.

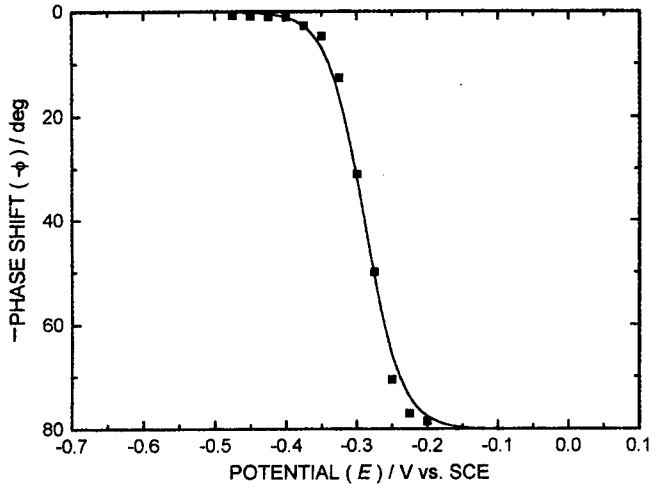

Fig. 8. The phase-shift (-ϕ vs. E) profile for ca. 1 Hz at the poly-Ir/ 0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface.

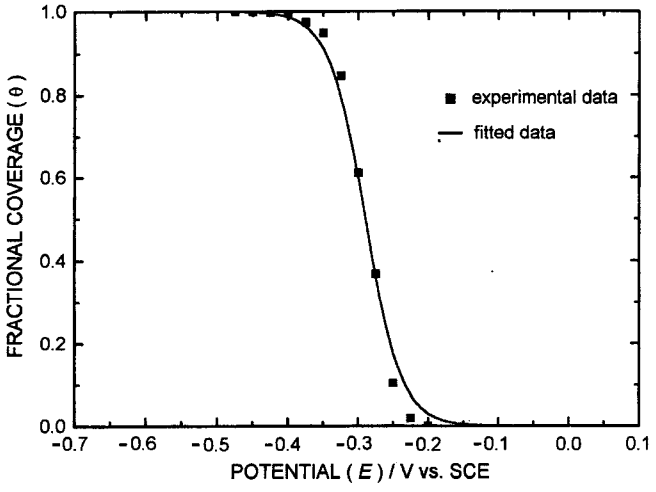

Fig. 9. The comparison of the experimental and fitted data for the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the poly-Ir/0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Equilibrium constant (K): K=2.0 × 10^{-4}.

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

$$2.3RT\log K=-\Delta G_{ads} \quad (5)$$

따라서, K=2.0× 10^{-4}일 때 식 (5)로부터 계산된 ΔG_{ads}는 21.1 kJ/mol이다.

3.4. 과전위 수소흡착

Fig. 10은 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 측정된 전형적인 순환전압전류도로서 H_2SO_4 전해질 내의 다결정 Ir 전극표면에서 일반적으로 나타나는 대칭적인 저전위 수소흡착(under-potentially deposited hydrogen: UPD H) 봉우리를 보여준다. 또한, Fig. 10은 -0.185 V vs. SCE에서 마지막 UPD H 봉우리가 나타나고 있음을 보여준다.

지금까지 고찰한 위상이동 변화와 상응하는 Langmuir 흡착등온식은 모두 Fig. 10에서 보여주는 UPD H 봉우리 범위 밖에서(-0.200 to -0.475 V vs. SCE) 측정된 결과를 근거로 한 것이다. 따라서, 다결정 Ir 전극표면에 흡착된 수소는 과전위 수소

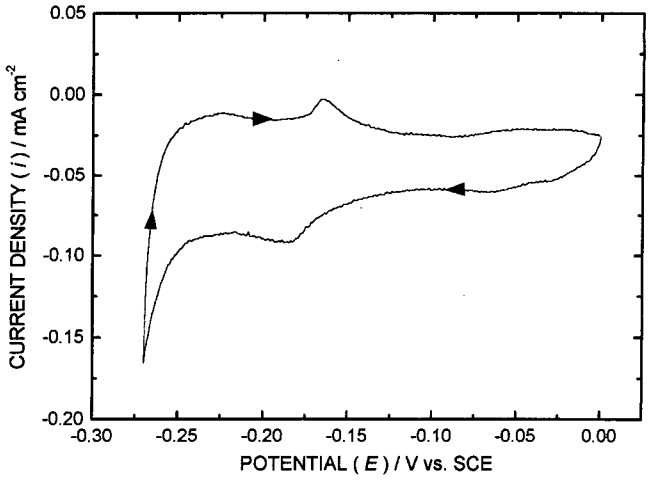

Fig. 10. The typical cyclic voltammogram (fifth scan) at the poly-Ir/ 0.1 M H_2SO_4 electrolyte interface. Scan potential: 0 to -0.270 V vs. SCE. Scan rate: 30 mV/s.

Table 3. The comparison of electrode kinetic parameters at the poly-Pt and Ir electrode interfaces

Electrode/Electrolyte	UPD H	OPD H
	K	K
	ΔG_{ads} (kJ/mol)	ΔG_{ads} (kJ/mol)
poly-Pt/0.2 M LiOH	18.5	4.0 × 10^{-5}
	-7.2	25.1
poly-Pt/0.1 M H_2SO_4	-	3.0 × 10^{-4}
	-	20.1
poly-Ir/ 0.2 M LiOH	7.9 × 10^{-2}	1.5 × 10^{-4}
	6.3	21.8
poly-Ir/ 0.1 M H_2SO_4	-	2.0 × 10^{-4}
	-	21.1

흡착(over-potentially deposited hydrogen: OPD H)에 기인한 것이라고 해석할 수 있다. 또한, 교류임피던스를 측정하기 이전 즉 순환전압전류 측정시(0 to -0.270 V vs. SCE), 0.1 M H_2SO_4 전해질의 높은 H^+농도와 OPD H 흡착부위에 비하여 높은 UPD H 흡착부위의 활성도에 기인하여 다결정 Ir 전극표면의 UPD H 흡착부위는 이미 포화 또는 차폐되었다고 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]. 이러한 현상은 다결정 Pt 전극에서도 비슷하게 관찰된다[19].

3.5. 전극속도론적 패러미터 비교

백금족 전극(다결정 Pt, Ir)/알칼리성(LiOH) 및 산성(H_2SO_4) 전해질 계면에서 위상이동 방법을 이용하여 실험적으로 측정된 전극속도론적 패러미터는 Table 3과 같다[8-11,19]. 백금족 금속의 유사한 전기물리적 특성에 기인하여 전극속도론적 패러미터에 큰 특이점이나 차이점은 나타나지 않는다. 그러나 순도가 다결정 Ir에 비하여 상대적으로 높은 다결정 Pt의 UPD H 과정에서 발열(exothermic) 반응이 있음은 특기할 만 하다. 또한, 앞에서 언급하였듯이, 수소의 흡착부위 판별, UPD H와 OPD H 사이의 관계, 전이, 판별 기준 등을 비교 분석하는 데는 산성 전해

질보다는 알칼리성 전해질이 더 적합함을 알 수 있다.

끝으로, 위상위동 방법을 이용하여 전기촉매 금속(Pt, Ir, Pd, Ni)/알칼리성 및 산성 전해질 계면에서 연구보고된[6-11,19] Langmuir 및 Frumkin 흡착등온식 결정, 전극속도론적 패러미터(K, ΔG_{ads}) 해석, 흡착부위 효과, UPD H와 OPD H에 관련된 실험 자료 등은 물리 전기화학 분야의 기초 연구자료로 유용은 물론 새로운 측정 방법으로 정립되기를 기대한다. 또한, 위상이동 방법과 관련된 일련의 실험 과정과 해석을 위한 소프트웨어 패키지의 개발도 기대한다.

4. 결 론

제안된 계면 등가회로는 인가된 음전위(E) 즉 수소흡착에 따라 전해질저항(R_S), Faraday저항(R_F), 흡착유사용량(C_ϕ)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 계면 등가회로와 상응하는 위상이동 관계식은 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 수성 전해질 계면에 잘 적용된다. 중간주파수에서 위상이동($-90^o \leq \phi \leq 0^o$)은 표면피복율($0 \leq \theta \leq 1$)에 상응한다. 계면에서 $\Delta(-\phi)/\Delta E$ 및 $\Delta\theta/\Delta E$ 변화율은 수소의 흡착유사용량(C_ϕ)에 의하여 결정된다. 중간주파수(1 Hz)에서 위상이동 변화(-ϕ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 결정과 해석에 유용한 실험 방법이다. 다결정 Ir/0.1 M H_2SO_4 수성 전해질 계면에서 수소의 흡착평형상수(K)와 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 2.0×10^{-4}와 21.1 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 감사를 드립니다. 이 연구는 2000년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

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", 89, 93, 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, 조성칠, 손광철, 전기화학회지, **2**, 23 (1999).
9. 천장호, 문경현, 전기화학회지, **2**, 144 (1999).
10. J. H. Chun and K. H. Ra, The Proceedings of the 197th Meeting of The Electrochemical Society in Toronto from May 14-18, 2000 (invited paper).
11. 천장호, 조종덕, 전기화학회지, **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).
19. 천장호, 문경현, 조종덕, 전기화학회지, **3**, 25 (2000).