

Ir 전극 계면에서 위상이동 방법 및 상관계수를 이용한 수소의 흡착등온식 결정

전상규*

광운대학교 전자공학과

(2007년 4월 25일 접수 : 2007년 5월 7일 채택)

Determination of Adsorption Isotherms of Hydrogen at an Ir Electrode Interface Using the Phase-Shift Method and Correlation Constants

Sang K. Jeon*

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

(Received April 25, 2007 : Accepted May 7, 2007)

초 록

백금족/수용액 계면에서 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식(θ vs. E)를 결정하기 위해 최적중간주파수 일 때 위상이동($0^\circ \leq -\varphi \leq 90^\circ$) 거동($-\varphi$ vs. E)과 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$) 거동(θ vs. E) 사이의 선형 관계식 연구에 관한 위상이동 방법 및 상관계수를 제안하고 증명하였다. Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 음극 H_2 발생 반응에 관한 수소의 Langmuir 및 Temkin 흡착등온식(θ vs. E), 평형상수(Langmuir 흡착등온식: $K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$, Temkin 흡착등온식: $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$), 상호작용 파라미터(Temkin 흡착등온식: $g = 4.6$), 표준자유에너지($K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ 일 때 $\Delta G_{\text{ads}}^0 = 19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ 및 $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때 $16.5 < \Delta G_{\theta}^0 < 23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)를 결정한다. 수소 흡착부위의 비균일 및 측 방향 상호작용 효과는 무시할 수 있다. θ 의 중간값 즉, $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식과 상관관계에 있는 Temkin 흡착등온식은 상관계수를 이용하여 쉽게 결정할 수 있다. 위상이동 방법 및 상관계수는 흡착등온식(θ vs. E) 및 연관된 전극속도론과 열역학 파라미터(K , g , ΔG_{ads}^0 , ΔG_{θ}^0)를 결정하기 위한 정확하고 확실한 기술 및 방법이다.

Abstract: The phase-shift method and correlation constants for studying a linear relationship between the behavior ($-\varphi$ vs. E) of the phase shift ($0^\circ \leq -\varphi \leq 90^\circ$) for the optimum intermediate frequency and that (θ vs. E) of the fractional surface coverage ($1 \geq \theta \geq 0$) have been proposed and verified to determine the Langmuir, Frumkin, and Temkin adsorption isotherms (θ vs. E) at noble metal/aqueous electrolyte interfaces. At an Ir/0.1 M KOH aqueous electrolyte interface, the Langmuir and Temkin adsorption isotherms (θ vs. E), equilibrium constants ($K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ for the Langmuir and $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ for the Temkin adsorption isotherm), interaction parameter ($g = 4.6$ for the Temkin adsorption isotherm), and standard free energies ($\Delta G_{\text{ads}}^0 = 19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ and $16.5 < \Delta G_{\theta}^0 < 23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ and $0.2 < \theta < 0.8$) of H for the cathodic H_2 evolution reaction are determined using the phase-shift method and correlation constants. The inhomogeneous and lateral interaction effects on the adsorption of H are negligible. At the intermediate values of θ , i.e., $0.2 < \theta < 0.8$, the Temkin adsorption isotherm (θ vs. E) correlating with the Langmuir or the Frumkin adsorption isotherm (θ vs. E), and vice versa, is readily determined using the correlation constants. The phase-shift method and correlation constants are accurate and reliable techniques to determine the adsorption isotherms (θ vs. E) and related electrode kinetic and thermodynamic parameters (K , g , ΔG_{ads}^0 , ΔG_{θ}^0).

Keywords: Phase-shift method, Correlation constants, Adsorption isotherms, H adsorption, Ir electrode.

1. 서 론

환경적으로 깨끗한 에너지 원천(source)을 얻기 위해 백금족/수용액 계면에서 음극 H_2 발생 반응(HER)에 관한 수소흡착 과

정을 많은 실험 방법을 통하여 연구해 왔다.¹⁻⁸⁾ Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식이 계면에서 수소흡착에 관한 원자 메커니즘과 직접적으로 연관되어 있기 때문에 전극속도론 및 열역학 방정식보다는 수소에 기인한 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식을 고려하는 것이 바람직하다. Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식이 고전적인 모형 및 이론임에도 불구하고,

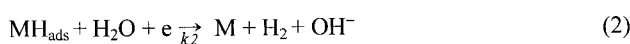
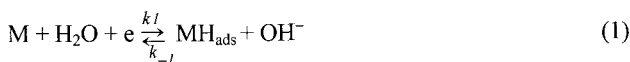
*E-mail: skjeon@kw.ac.kr

계면에서 음극 HER에 관한 수소흡착 과정 및 연관된 전극속도론 및 열역학을 연구하는 데 있어 유용하고 효과적으로 사용되고 있다. 그러나, 수소에 기인한 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식과 연관된 전극속도론 및 열역학 데이터는 거의 없었다고 판단된다. 그러므로, 계면에서 순차 반응에 관한 중간체(H)의 흡착과정을 특성화 하기 위한 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식을 결정하기 위해 간략하고, 빠르며, 명확한 방법에 대한 기술이 필요하다.

우리는 최적 중간주파수 일 때 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$) 거동($-\phi$ vs. E)을 백금족/수용액 계면에서 음극 HER에 관한 수소의 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$) 거동(θ vs. E)으로 해석할 수 있다는 것을 실험적으로 일관되게 제시하였다.⁹⁻²⁶ 계면에서 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식(θ vs. E)을 결정하기 위한 위상이동 방법은 Faraday 저항(R_ϕ) 및 흡착 유사축전용량(C_ϕ)의 독특한 본질과 결합을 근거로 하는 새로운 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 기술이다. 그러나, 얼핏 보기에 최적 중간주파수에 대한 위상이동 변화($-\phi$ vs. E)와 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식(θ vs. E) 사이에는 어떤 선형적 관계도 없는 것처럼 보인다. 이전 논문^{27,28}에서의 위상이동 방법에 관한 논쟁은 위상이동 방법, 최적 중간주파수 응답에 대한 간략화된 등가회로, 수소의 흡착과정과 다양한 효과의 중첩에 기인한 등가저항(R_f) 및 등가축전용량(C_f)의 역 특성 및 보상, 위상이동 변화($-\phi$ vs. E)에 대한 최적 중간주파수의 결정, 최적 중간주파수 일 때 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$) 거동($-\phi$ vs. E)과 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$) 거동(θ vs. E) 사이의 선형관계식 등으로 인하여 새롭게 정의된 등가회로요소의 오해 및 혼란에 기인한다. 이러한 측면은 기존 방법에서는 명확하게 해석되지 않는다. 게다가 전위(E) 및 주파수(f) 함수로써 $-\phi$ vs. θ 에 대한 단일 방정식의 결핍과 논평²⁸에서 R_ϕ 와 C_ϕ 의 독특한 본질 및 결합에 관한 간과한 혼란스러운 결론을 초래한다. 그러나, 대조적으로 논평^{27,28}은 위상이동 방법의 타당성 및 효과를 증명한다. 논평에 대한 응답^{29,30}에서 명확하게 설명 및 진술하고 있다. 따라서, 위상이동 방법은 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식(θ vs. E)과 이러한 계면에서 연관된 전극속도론 및 열역학 파라미터를 결정하기 위한 유용하고 효과적인 방법이라고 사료된다.

실질적으로 전위(E)와 주파수(f) 함수로써 $-\phi$ vs. θ 에 관한 단일 방정식의 이론적 유도 또는 수치는 계면에서 필수적인 다양한 효과의 중첩 즉, 이완시간 효과, 표면확산 과정, 비균일 및 촉 방향 상호작용 효과, 명확한 흡착효과 등으로 인하여 불가능하다. 위의 내용은 최적 중간주파수 응답에 관한 위상이동 변화 부분에서 자세히 논의할 것이다.

일반적으로 알칼리성 수용액에서 음극 HER은 다음과 같이 표현할 수 있다.²⁻⁸



여기서 M은 전극표면원자, e는 전자, H_{ads} 는 M에 흡착된 수소이다.

음극 HER에서 k_1 , k_{-1} , k_2 는 전기화학 비례상수, k_3 는 화학 비례상수이다. 식(1), (2), (3)은 각각 양성자(H^+) 방전, 전기화학적 탈착, 재결합 반응이다. 수소흡착에 기인한 식(2)와 (3)에서

설명된 전기화학적 탈착 및 재결합 반응에 상응하는 가역반응은 고려하지 않는다. 그러나, 저전위 수소흡착(UPD H)과 과전위 수소흡착(OPD H)은 다른 표면 흡착부위를 점유하고 두 종류의 상이한 전착 수소 종을 가지며, 유일하게 OPD H가 음극 HER에 기여한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 앞으로의 논의에 있어서 수소흡착 즉, 식(1)에서 설명한 양성자(H^+) 방전 반응은 음극 HER에 관한 OPD H의 양성자 방전 반응을 의미한다.

Pt, Rh, Pd, Ir과 같은 백금족 금속은 저전위 수소흡착(UPD H)과 과전위 수소흡착(OPD H)이 다른 표면 흡착부위를 점유하고 두 종류의 상이한 전착 수소 종을 갖는다. 따라서, 본 논문에서는 기존의 논문²⁵과 유사한 방법으로 위상이동 방법 및 상관계수를 이용하여 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 음극 HER에 관한 수소에 기인한 Langmuir 및 Temkin 흡착등온식을 설명하였다. 위상이동 방법 및 상관계수는 흡착등온식과 연관된 전극속도론 및 열역학 파라미터를 결정하기 위한 정확하고 확실한 방법으로 판단되며, 최대 효능의 전기화학 시스템을 산출하기 위한 최적 전극 물질 선택을 용이하게 하는 데 있어 유용하고 효과적이다. 본 논문은 이전 논문을 보충 및 보완하는 것이다.²¹

2. 실험

2.1 실험 준비

H^+ 농도와 확산이중층 및 pH효과를 고려하여³⁴, Millipore 정수장치로 순수하게 얻은 정수(전기저항률: > 18 MΩ cm)와 KOH(Alfa-Aesar, 순도: 특급)로 시약을 사용하여 알칼리성 수용액을 준비하였다. 99.999%의 고순도 질소가스로 20분간 통기하여 질소 이외의 기체를 제거하였다.

기준전극으로 SCE(Saturated Calomel Electrode), 일전극으로 다결정 Ir 선(Alfa Aesar, 순도: 99.8%, 직경: 1 mm, 추정면적: ca. 0.78 cm²)을 사용하여 표준 3-전극 배치를 구성하였다. Ir 일전극은 화염표면처리한 후, 준비된 Millipore 정수로 급랭시켰다. 상대전극(Johnson Matthey, purity: 99.95%, 1.5 mm diameter)으로 Pt 선을 사용하였다. 음극 HER 및 대전류 분포를 고려하여, 일전극 및 상대전극을 Teflon 홀더를 사용하여 Pyrex 용기의 같은 격실에서 약 4 cm 정도 분리하였다.

2.2 실험 측정

Ir 전극 계면에서 정상상태의 전극표면을 준비하기 위하여 순환전압전류(CV) 방법을 사용하였다. 순환전압전류 실험은 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 음극 HER에 대하여 주사회수 50회, 주사율 200 mV/s, 적용된 주사전위는 0.0에서 -0.9 V vs. SCE까지의 조건으로 행해졌다.

계면에서 최적 중간주파수에 대한 위상이동 변화와 상응하는 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식 사이의 관계를 연구하기 위해 전기화학 임피던스 분광 방법을 사용하였다. Ir/0.1 M KOH 수용액 내에서 음극 HER에 관하여 적용된 단정현과의 주사주파수는 10⁴-1 Hz, 교류진폭은 5 mV, 직류 전위는 0.0에서 -1.175 V vs. SCE 범위이다.

순환전압전류 측정과 분석은 EG&G PAR Model 273A 전위차계를 PAR Model 270 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다. 전기화학 임피던스 측정 및 분석은 EG&G PAR Model 273A 전위차계에 Schlumberger SI 1255 HF 주파수 응답 분석기를 결합하여 PAR Model 398 소프트웨어 패키지로

조정하여 수행하였다. 비교 및 재현가능한 실험결과를 얻기 위하여 실온에서 동일한 실험 준비, 절차, 조건 등에 따라 모든 실험을 수행하였다. 음극 전류, 지연위상이동, 각도 등은 국제표준인 음(-)으로 표기하였다. 용액 내에서 수소흡착을 명확하게 하기위해 RHE(Reversible Hydrogen Electrode) 크기로 모든 전위를 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순환전압전류

Fig. 1은 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 측정된 정상상태의 전형적인 순환전압전류도를 보여준다. 40번째 순환전압전류도와 50번째 순환전압전류도를 비교함으로써 음극 HER에 관한 OPD H의 흡착과정이 정상상태에서 진행된다는 것을 알 수 있다. 수소의 환원에 기인한 수소흡착 봉우리는 -0.319 V 와 -0.557 V vs. RHE에서 나타나며, 수소의 산화에 기인한 수소탈착 봉우리는 -0.291 와 -0.473 V vs. RHE에서 나타난다. UPD H 봉우리와 이에 상응하는 전위(E)는 계면에서 음극 HER에 관한 OPD H의 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식을 증명하기 위해 유용하다.

3.2 Tafel 기울기

Fig. 2는 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 Tafel plot을 보여

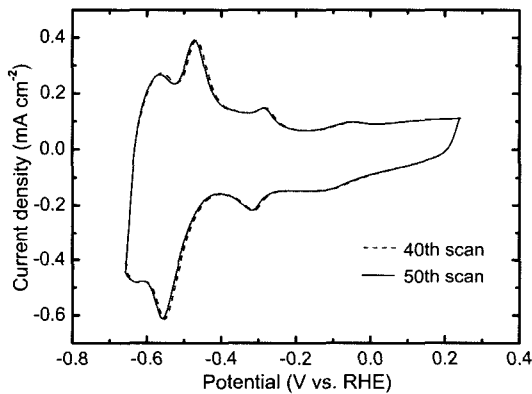


Fig. 1. Typical cyclic voltammogram at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. Scan potential: 0.241 to -0.659 V vs. RHE. Scan rate: 200 mV/s. Number of scans: 50.

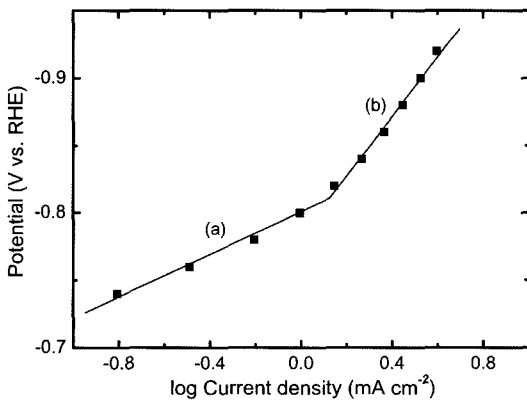


Fig. 2. Tafel plot at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. (a) Slope: 79 mV/decade and (b) slope: 223 mV/decade.

준다. Fig. 2(a)와 (b)에서 보여주는 Tafel 기울기는 각각 79 mV/decade와 223 mV/decade이다. 음극 HER 및 전류밀도를 고려할 때, 79 mV/decade와 223 mV/decade의 Tafel 기울기는 각각 양성자(H⁺) 방전 반응에 대한 반응 속도결정단계 및 전기화학적 탈착 반응으로 해석할 수 있다(식 (1) 및 (2)). Fig. 2(a)에서 양성자(H⁺) 방전 반응(Volmer 반응)은 -0.810 V에서 -0.723 vs. RHE 범위라는 것을 알 수 있으며, Langmuir 흡착등온식의 타당성을 확인하는 데 유용하다.

Fig. 2를 Fig. 1과 비교하면 Tafel 기울기가 UPD H 영역 즉, 고원영역을 벗어나 도시되었다는 것을 보여준다. 따라서, OPD H의 흡착과정은 UPD H의 흡착과정보다 낮은 음극전위에서 진행된다. 이것은 Tafel 기울기가 계면에서 음극 HER에 관하여 OPD H에 기여한다는 것을 의미한다. Fig. 2(a)로 부터 양성자 방전 반응에 관한 반응 속도결정단계에 대하여 E 의 범위가 -0.810 V vs. RHE 보다 낮은 음극 전위에 있다고 해석할 수 있다. 위에서 설명한 것처럼 양성자 방전 반응은 OPD H를 의미한다.

3.3 최적 중간주파수 응답에 대한 위상이동 변화

백금족/수용액 계면에서 순차 반응에 대해 중간체(H)의 흡착과정을 고려한 등가회로는 일반적으로 Fig. 3(a)와 같이 나타낼

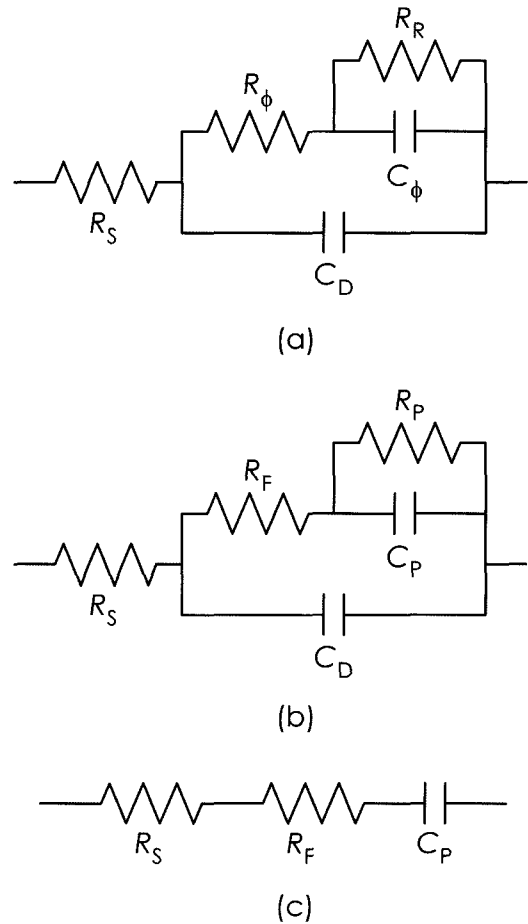


Fig. 3. (a) Equivalent circuit at the interface, (b) newly defined equivalent circuit at the interface, and (c) simplified equivalent circuit for the intermediate frequency response.

수 있다.^{2-8,31,32} Fig. 3(a)에서 R_S 는 수용액 저항, R_ϕ 는 수소흡착에 기인한 Faraday 저항 즉, 양성자(H^+) 방전 반응, R_R 는 재결합 반응에 기인한 Faraday 저항, C_ϕ 는 수소흡착에 기인한 흡착 유사축전용량 즉, 양성자(H^+) 방전 반응, C_D 는 전기이중층 축전용량이다. R_ϕ 와 C_ϕ 는 상수가 아니며, E 와 θ 에 의존하기 때문에 측정할 수 없다는 것에 주목하기 바란다.

$\theta = 0.5$ 일 때 최대값에 도달하고, 다른 θ 값에서 E 에 따라 대칭적으로 감소하며, $\theta \approx 0$ 및 1일 때 최소값에 근접하고, $\theta = 0$ 및 1일 때 최소값에 도달하는 C_ϕ 의 독특한 본질은 계면 전기화학 및 전극속도론 분야에서 이미 잘 알려진 사실이다.^{2-8,31,32} R_ϕ 의 독특한 본질은 C_ϕ 의 본질과 유사하다.^{13,14,17,21-23,26} 이것은 수소흡착을 R_ϕ 와 C_ϕ vs. E 의 독특한 본질 및 결합으로 표현할 수 있다는 것을 의미한다. 바꾸어 말하면, 수소흡착을 $-\phi$ vs. E 및 θ vs. E 의 변화율 즉, $-\phi$ vs. E 및 θ vs. E 사이의 선형관계식으로 표현할 수 있다. $-\phi$ vs. E 즉, $\Delta(-\phi)/\Delta E$ 또는 $d(-\phi)/dE$ 는 θ vs. E 의 변화율 즉, $\Delta\theta/\Delta E$ 또는 $d\theta/dE$ 에 상응한다. $\Delta(-\phi)/\Delta E$ 또는 $d(-\phi)/dE$ 및 $\Delta\theta/\Delta E$ 또는 $d\theta/dE$ 는 $\theta \approx 0.5$ 일 때 최대화되고, 다른 θ 값에서 E 에 따라 대칭적으로 감소하며, $\theta \approx 0$ 과 1일 때 최소화된다(Fig. 8). 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$) 거동($-\phi$ vs. E)은 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$) 거동(θ vs. E)에 상응한다(Figs. 7, 9). 이것은 Langmuir 및 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)의 독특한 특징이라는 것에 주목하기 바란다. Langmuir 및 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)은 $-\phi$ vs. E 및 θ vs. E 사이의 선형관계식을 근거로 하여 명확하게 결정할 수 있다. Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 상호작용 파라미터(g)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 즉, $g = 0$ 일 때 쉽게 결정된다.

계면에서 다양한 효과에 대한 중첩 즉, EIS 실험에서 필수적인 이완시간 효과, 표면화산과정, 비균일 및 측 방향 상호작용 효과, 명확한 흡착효과 등을 고려하여 Fig. 3(b)에서 보여주는 등가회로 요소를 정의한다. R_S 는 수용액 저항, R_F 는 Faraday 저항(R_ϕ) 및 다양한 효과의 중첩에 기인한 등가저항, R_P 는 Faraday 저항(R_R) 및 다양한 효과의 중첩에 기인한 등가저항, C_P 는 유사축전용량(C_ϕ) 및 다양한 효과의 중첩에 기인한 등가축전용량, C_D 는 전기이중층 축전용량이다.

Fig. 3(b)에서 보여주는 모든 주파수에 대한 등가회로의 주파수응답은 R_ϕ 및 C_ϕ vs. E 의 독특한 본질 및 결합 즉, $-\phi$ vs. E 와 θ vs. E 의 선형관계식을 증명하는 데 필수적이다. 낮은 주파수일 때, Fig. 3(b)에서 보여주는 모든 주파수에 대한 등가회로는 R_S , R_F , R_P 의 직렬회로로 표현할 수 있다. 높은 주파수일 때, Fig. 3(b)에서 보여주는 모든 주파수에 대한 등가회로는 R_S 와 C_D 의 직렬회로로 표현할 수 있다. 광범위한 θ 및 중간주파수일 때, Fig. 3(b)에서 보여주는 모든 주파수에 대한 등가회로는 Fig. 3(c)에서 보여주는 것처럼 R_S , R_F , C_P 의 직렬회로로 간소화할 수 있다. 실질적으로, R_F 와 C_P 의 측정값은 R_S 와 C_D 의 측정값보다 매우 크다. Fig. 3(c)에서 보여주는 간소화된 등가회로는 음극 HER 자체의 변환이 아니라 오직 중간주파수응답에 대한 간소화된 등가회로라는 것에 주목하기 바란다.

중간주파수응답 및 상응하는 지연위상이동($-\phi$)에 대한 간소화된 등가회로의 임피던스(Z)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z = (R_S + R_F) - j/\omega C_B \quad (4)$$

$$-\phi = \tan^{-1}[1/\omega(R_S + R_F)C_P], \quad (5)$$

$$R_F \gg R_S \text{ and } C_P \gg C_D \text{ (for a wide range of } \theta), R_P \gg 1/\omega C_B$$

$$R_F \propto R_\phi, \text{ and } C_P \propto C_\phi \quad (6)$$

여기서 j 는 연산자이며 -1 의 제곱근 즉, $j^2 = -1$, $\omega (= 2\pi f)$ 는 각주파수, f 는 중간주파수, θ 는 수소의 표면피복율이다. 위에서 설명한대로 R_F 와 C_P 의 측정값이 R_S 와 C_D 의 측정값보다 매우 크기 때문에 식(5)에서 설명한 $-\phi$ 는 대체적으로 R_F 와 C_P 결합에 의해 결정된다.

Figs. 4(a)와 (b)는 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 중간주파수(1.0 Hz)에 대하여 측정된 R_F 및 C_P vs. E 의 변화를 보여준다. Fig. 4(a)는 R_F 가 R_ϕ 보다 작다는 것을 보여주는 데, 이것은 R_F vs. E 의 왼쪽 측면이 오른쪽 측면보다 낮기 때문이다. Fig. 4(b)는 C_P 가 C_ϕ 보다 크다는 것을 보여주는 데, 이것은 C_P vs. E 의 오른쪽 측면에서 왼쪽 측면으로 갈수록 증가 즉, 더 낮은 음전위 방향으로 증가하기 때문이다. 이것은 계면에서 다양한 효과의 중첩에 기인한 R_F 와 C_P 의 역 특성에 기인한다. 저항의 본질은 하전 화학종(H^+) 농도에 역으로 비례하는 반면, 축전용량의 본질은 하전 화학종(H^+) 농도에 비례하기 때문이다. Fig. 4(a)에서 보여주는 등가저항 변화(R_F vs. E)는 봉우리를 갖는 반면, Fig. 4(b)에서 보여주는 등가축전용량 변화(C_P vs. E)는 봉우리를 갖지 않는다는 것에 주목하기 바란다. 이것은 계면에서 다양한 효과의 중첩에 기인한 R_F 와 C_P 의 역 특성에 기인한다.^{13,14,17,21-23,26} 결론적으로, 식(5)에서 R_F 와 C_P 에 있어서 다양한 효과의 중첩은 상호 상쇄 및 보상되어 R_F 와 C_P 의 결합은 R_ϕ 와 C_ϕ 의 결합과 동등하다고 해석할 수 있다(Fig. 8).

Fig. 5는 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 수소 흡착과정에 관한 명확하게 구별되는 두 주파수응답 곡선을 보여준다. Fig. 5(a)에서 주파수응답에 대한 기울기 부분은 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 계면등가회로의 용량성 거동을 나타낸다. -1 의 기울기는 이상적인 용량성 거동을 나타내는 데, 이것은 계면에서 수소의 Langmuir 흡착과정 및 이완시간 효과가 최소화된다는 것을 의미한다. 바꿔 말하면, $\theta \approx 0$ 임을 의미한다. 반면에, Fig. 5(b)에서 주파수응답 곡선의 수평부분은 Ir/0.1 M KOH 수용액 계

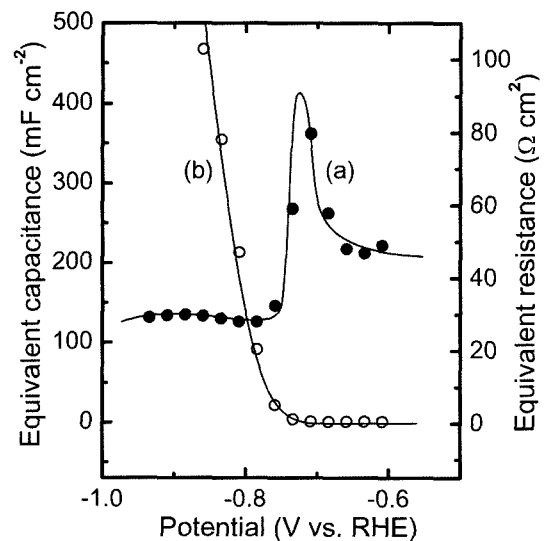


Fig. 4. Profiles of the measured equivalent circuit elements (R_F , C_P) vs. E for the intermediate frequency (1.0 Hz) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. (a) Equivalent resistance profile (R_F vs. E) and (b) equivalent capacitance profile (C_P vs. E).

면에서의 저항성 거동을 나타낸다. 0의 기울기는 이상적인 저항성 거동을 나타내는데, 이것은 계면에서 수소의 Langmuir 흡착과정 및 이완시간 효과가 최대화 또는 거의 포화되었다는 것을 의미한다. 바꿔 말하면, OPD H의 θ 는 1임을 의미한다.

Fig. 6는 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 다른 전극전위 즉, -0.659 에서 -0.934 V vs. RHE까지에 대한 위상이동 곡선($-\varphi$ vs. $\log f$)을 비교하는 것을 보여준다. 중간주파수 즉, Fig. 6에서 보여주는 위상이동 곡선($-\varphi$ vs. $\log f$)에서 수직선(1.0 Hz)은 위상이동 변화($-\varphi$ vs. E)에 대한 최적 중간주파수로 설정할 수 있다. Fig. 6에서 보여주는 위상이동 곡선($-\varphi$ vs. $\log f$)에서 최적 중간주파수(1.0 Hz)는 최대 및 최소 지연위상이동 즉, $73.6^\circ \geq -\varphi \geq 0.2^\circ$ 를 포함할 수 있다는 것에 주목하기 바란다. 이것은 수소흡착에 있어서 $-\varphi$ vs. E 즉, $\Delta(-\varphi)/\Delta E$ 또는 $d(-\varphi)/dE$ 가 θ vs. E 의 변화율, 즉 $\Delta\theta/\Delta E$ 또는 $d\theta/dE$ 와 연관된다는 것을 의미한다. 바꿔 말하면, 최적 중간주파수(1.0 Hz)에 대한 위상이동 변화($-\varphi$ vs. E)는 계면에서 수소의 흡착동역학(θ vs. E)으로 해석할 수 있다. Fig. 6(a)에서 보여주는 최적 중간주파수(1.0 Hz)에 대한 최대 지연위상이동 즉, -0.659 V vs. RHE에서 73.6° 일 때 수소흡착 및 다양한 효과의 중첩은 최소화된다고

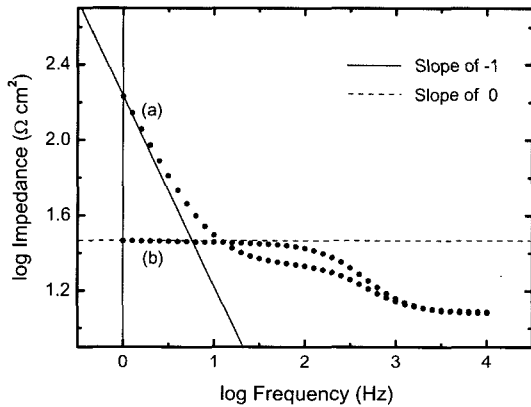


Fig. 5. Comparison of the two extremely distinguishable frequency response curves ($\log |Z|$ vs. $\log f$) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. Vertical solid line: 1.0 Hz; single sine wave; scan frequency: 10^4 -1 Hz; ac amplitude: 5 mV; dc potential: (a) -0.659 V and (b) -0.934 V vs. RHE.

볼 수 있다. 바꿔 말하면, $\theta \approx 0$ 임을 의미하며, $\theta \approx 0$ 에서 $1/\omega C_p$ 는 $(R_s + R_f)$ 보다 매우 크다(Table 1). 식(4)-(6)에서 Z 는 대체적으로 $1/\omega C_p$ 에 의해 결정되므로, $-\varphi$ 는 90° 보다 작은($\leq 90^\circ$) 최대값을 갖는다. 순수 커패시터에서 $-\varphi$ 는 90° 이다. 예측한대로, $-\varphi$ vs. E 및 θ vs. E 의 변화율 즉, $\Delta(-\varphi)/\Delta E$ 및 $\Delta\theta/\Delta E$ 는 $\theta \approx 0$ 일 때 최소화된다. Fig. 6(f)에서 보여주는 최적 중간주파수(1.0 Hz)에 대한 최소 지연위상이동 즉, -0.934 V vs. RHE에서 0.2° 일 때 수소흡착 및 다양한 효과의 중첩은 최대화 또는 거의 포화되었다는 것을 나타낸다. 바꿔 말하면, $\theta \approx 1$ 임을 의미한다. $\theta \approx 1$ 일 때 $(R_s + R_f)$ 는 $1/\omega C_p$ 보다 매우 크다(Table 1). 식(4)-(6)에서 Z 는 대체적으로 $(R_s + R_f)$ 에 의해 결정되므로, $-\varphi$ 는 0° 보다 큰($\geq 0^\circ$) 최소값을 갖는다. 순수 저항에서 $-\varphi$ 는 0° 이다. 예측한대로, $\Delta(-\varphi)/\Delta E$ 및 $\Delta\theta/\Delta E$ 는 $\theta \approx 1$ 에서 최소화된다. $\theta \approx 0.5$ 일 때, $\Delta(-\varphi)/\Delta E$ 및 $\Delta\theta/\Delta E$ 는 최대화된다. 다른 θ 값에서 $\Delta(-\varphi)/\Delta E$ 및 $\Delta\theta/\Delta E$ 는 E 에 따라 대칭적으로 감소한다(Fig. 8).

Fig. 8은 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 $-\varphi$ vs. E 와 θ vs. E 의 변화율을 비교한다. 이전에 설명한 것처럼 $-\varphi$ vs. E 의 변화율, 즉 $\Delta(-\varphi)/\Delta E$ 또는 $d(-\varphi)/dE$ 는 θ vs. E 의 변화율, 즉 $\Delta\theta/\Delta E$ 또는 $d\theta/dE$ 에 상응한다. $-\varphi$ vs. E 와 θ vs. E 의 변화율은 $\theta \approx 0.5$

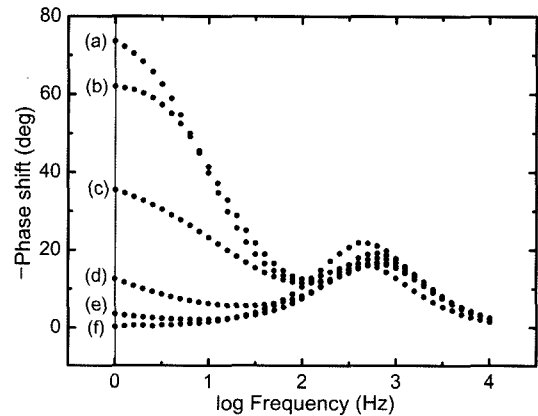


Fig. 6. Comparison of the phase-shift curves ($-\varphi$ vs. $\log f$) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. Vertical solid line: 1.0 Hz; single sine wave; scan frequency: 10^4 -1 Hz; ac amplitude: 5 mV; dc potential: (a) -0.659 V, (b) -0.709 V, (c) -0.734 V, (d) -0.759 V, (e) -0.784 V, and (f) -0.934 V vs. RHE.

Table 1. Measured values of the equivalent circuit elements for the intermediate frequency (1.0 Hz) and the estimated fractional surface coverage (θ) of OPD H for the cathodic HER at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface

E (V vs. RHE)	$R_s + R_f$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_p^a (mF cm^{-2})	$-\varphi^b$ (deg)	$-\varphi$ (deg)	θ^c
-0.659	48.0	1.0	73.22	73.6	≈ 0
-0.684	57.9	0.9	71.87	72.8	0.011
-0.709	79.7	1.1	61.15	62.0	0.158
-0.734	59.1	3.8	35.32	35.4	0.520
-0.759	32.4	21.9	12.64	12.6	0.831
-0.784	28.0	91.5	3.55	3.6	0.954
-0.809	28.0	213.1	1.53	1.5	0.982
-0.834	28.9	354.9	0.89	0.9	0.990
-0.859	29.6	467.3	0.66	0.7	0.993
-0.884	29.9	539.1	0.57	0.6	0.995
-0.909	29.7	688.8	0.45	0.4	0.997
-0.934	29.2	1,475.6	0.21	0.2	≈ 1

^a C_p practically includes C_D ($C_p \gg C_D$ except for low values of θ).

^b Calculated using R_s , R_f , C_p and Eq. (5).

^c Estimated using the measured phase shift ($-\varphi$).

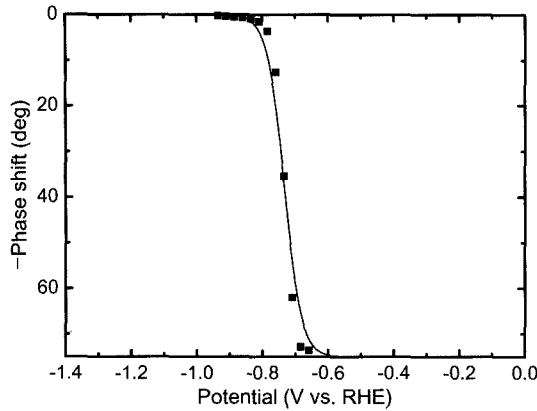


Fig. 7. Phase-shift profile ($-\phi$ vs. E) for the optimum intermediate frequency (1.0 Hz) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface.

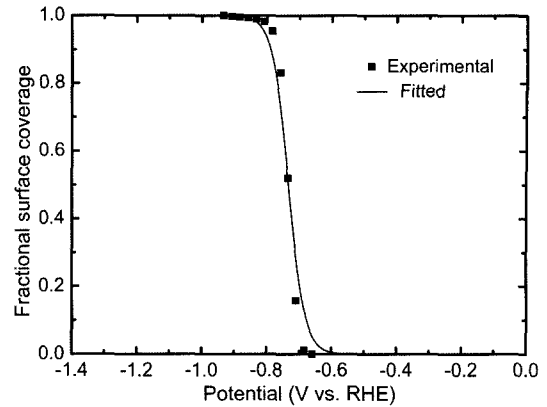


Fig. 9. Comparison of the experimental and fitted data for the Langmuir adsorption isotherms (θ vs. E) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface; $K = 3.3 \times 10^{-4}$.

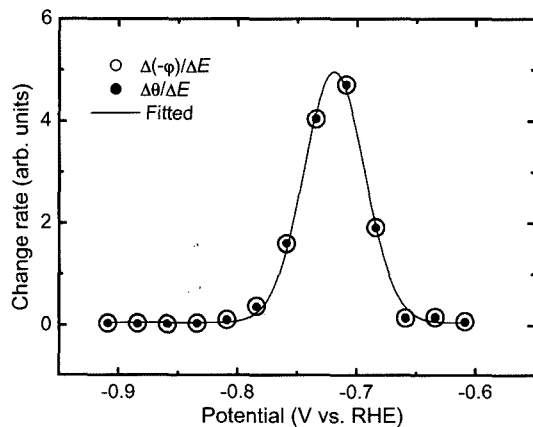


Fig. 8. Comparison of the rate of change of $-\phi$ vs. E and θ vs. E for the adsorption of H at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. This figure is plotted based on the measured values at 1.0 Hz.

일 때 최대화되며, 다른 θ 값에서 E 에 따라 대칭적으로 감소하고, $\theta \approx 0$ 및 1일 때 최소화된다. 이것은 $\theta = 0.5$ 일 때 최대값에 도달하고, 다른 θ 값에서 E 에 따라 대칭적으로 감소하며, $\theta \approx 0$ 과 1에서 최소값에 접근하고 $\theta = 0$ 및 1일 때 최소값에 도달하는 Faraday 저항(R_f) 및 흡착 유사축적용량(C_a)의 독특한 본질 및 결합에 기인한다. Fig. 8에서 보여주는 도시된 값은 Gaussian 변화에 따라 움직인다. θ vs. E 의 변화율에 대한 대칭적 종 모양(bell-shaped)의 곡선은 Langmuir 및 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)의 독특한 특성이라는 것에 주목하기 바란다. 이것은 $-\phi$ vs. E 와 θ vs. E 사이의 선형관계식을 의미한다.

Table 1 또는 Fig. 6에서 보여주는 최적 중간주파수(1.0 Hz)에 대한 전극전위(E) 및 상응하는 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$)은 Fig. 7에서 보여주는 위상이동 변화($-\phi$ vs. E)로 도시할 수 있다. Table 1에서 보여주는 전극전위(E) 및 상응하는 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$)은 Fig. 9에서 보여주는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)으로 도시할 수 있다. 결론적으로, 최적 중간주파수에 대한 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$) 거동($-\phi$ vs. E)은 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$)의 거동(θ vs. E)에 상응한다는 것을 의미한다.

3.4 Langmuir 흡착등온식

Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식(θ vs. E)은 다음 순

서에 따라 결정을 고려한다. $-\phi$ vs. E 및 θ vs. E 사이의 선형관계식에 근거하여 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)을 결정 한 후 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 상호작용 파라미터(g)를 찾는다. Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)은 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 즉, $g = 0$ 일 때 값을 적용하여 쉽게 결정한다. 마지막으로 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)의 적용가능성을 고려한다.

전기화학적 Langmuir, Frumkin, Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 관한 실질 방식의 유도는 참고문헌에 상세히 서술되어 있다.³³⁻⁴⁰ Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)은 전극표면이 균일하고 축 방향 상호작용 효과를 무시할 수 있다고 가정한다. Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 음극 HER에 대한 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$[\theta/(1 - \theta)] = KC_H^+[\exp(-EF/RT)] \quad (7)$$

여기서 θ 는 수소의 표면피복율(θ vs. E), $K(=k_1/k_{-1})$ 는 수소에 기인한 평형상수(식 (1)), C_H^+ 는 벌크 수용액에서 H^+ 농도, E 는 전극전위, F 는 Faraday 상수, R 은 가스상수, T 는 절대온도이다. 식(7)에서 E 는 표준 기준전극, 즉 SCE에 상대적으로 측정된 음극 전극전위이다.

Ir/0.1 M KOH 수용액(pH 12.99) 계면에서 음극 HER에 대해 도시된 값 즉, 식(7)을 이용하여 계산한 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)을 Fig. 9에서 보여준다. 예측한대로, Fig. 9에서 보여주는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)은 Fig. 7에서 보여주는 최적중간주파수(1.0 Hz)에 대한 위상이동 변화($-\phi$ vs. E)와 선형적으로 연관될 수 있다. Fig. 9로부터 $K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ 일 때 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)은 계면에서 음극 HER에 관한 수소 형성에 적합하다고 추론할 수 있다. 이것은 계면에서 수소 흡착에 기인한 비균질 및 축 방향 상호작용 효과는 무시할 수 있다는 것을 의미한다. 결론적으로, 최적 중간주파수(1.0 Hz)에 대한 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$) 거동($-\phi$ vs. E)은 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 음극 HER에 대한 수소의 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$) 거동(θ vs. E)과 선형적으로 연관된다고 볼 수 있다.

3.5 Temkin 흡착등온식

대략적인 조건에서 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)은 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)으로부터 간단하게 유도할 수 있다.³³⁻³⁵ Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 음극 HER에 관한 수소의

Temkin 흡착등온식(θ vs. E)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\exp(g\theta) = K_0 C_{H^+} [\exp(-EF/RT)] \quad (8)$$

$$g = r/RT \quad (9)$$

$$K = K_0 \exp(-g\theta) \quad (10)$$

Fig. 10는 Fig. 9에서 보여주는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)과 상관관계에 있는 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)의 결정을 보여준다. θ 의 중간값, 즉 $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때, Langmuir 흡착등온식과 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)의 조건 및 과정은 다르지만 서로 상관관계에 있다. Fig. 10(b)에서 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 평형상수(K_0)와 상호작용 파라미터(g)는 각각 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ 와 4.6 즉, $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ 이다. θ 에 따른 수소의 표준자유에너지 변화율(r)을 식(9)를 이용하여 계산하면 $g = 4.6$ 일 때 11.4 kJ mol^{-1} 이다.

Table 2는 Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 Langmuir 및 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 평형상수(K)를 보여준다. 여기에서 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 평형상수(K)는 $\theta = 0.5$ 일 때 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 평형상수(K)와 정확하게 일치한다. 식(7)과 (8)은 각각 Langmuir 및 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)을 각각 나타내는 것으로 $\theta = 0.5$ 및 $g = 0$ 일 때 모두 일치한다는 것에 주목하기 바란다.

3.6 흡착등온식 사이의 상관계수

Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 사이의 관계는 항상 서로 평

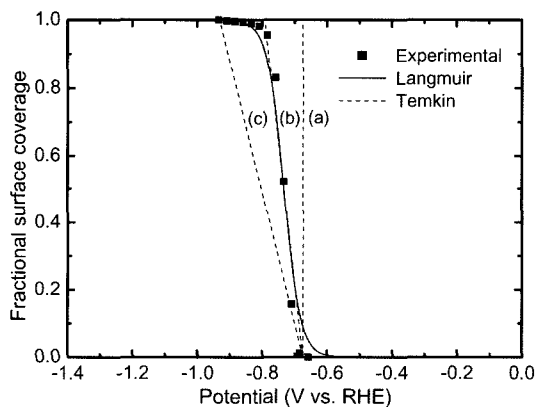


Fig. 10. Comparison of the experimentally determined Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) and three numerically calculated Temkin adsorption isotherms (θ vs. E) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface. (a) $g = 0$, (b) $g = 4.6$, and (c) $g = 10$ for $K_0 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$. Note that the Temkin adsorption isotherm (θ vs. E), i.e., $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$, shown in Fig. 10(b) is only valid at $0.2 < \theta < 0.8$.

Table 2. Comparison of the equilibrium constants (K) for the Langmuir, Temkin, and Frumkin adsorption isotherms (θ vs. E) at the Ir/0.1 M KOH aqueous solution interface

Adsorption isotherm	$K (\text{mol}^{-1})$		
	$0 \leq \theta \leq 1$	$0.2 < \theta < 0.8$	$\theta = 0.5$
Langmuir ^a	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Temkin ^b	$3.3 \times 10^{-3} \geq K \geq 3.3 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-3} > K > 8.3 \times 10^{-5}$	3.3×10^{-4}
Frumkin	-	-	-

^a $K_0 = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ and $g = 0$, i.e., $K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$.

^b $K_0 = 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ and $g = 4.6$, i.e., $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$. Note that the Temkin adsorption isotherm (θ vs. E) is only valid at $0.2 < \theta < 0.8$.

행하다. 이것은 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 기울기가 θ 의 중간값, 즉 $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때 모두 일치한다는 것을 의미한다. 바꿔 말하면, Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)과 상관관계에 있는 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 관한 상호작용 파라미터(g)는 모두 일치한다. Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 대한 상호작용 파라미터(g)는 상관관계에 있는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)에 관한 상호작용 파라미터(g)보다 약 4.6배가 크다(Fig. 10). 그러나, Langmuir 및 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)의 흡착조건 및 과정은 서로 다르지만 상관관계에 있다는 것을 주목하기 바란다. Langmuir 및 Temkin 흡착등온식(θ vs. E) 사이의 명확한 상관관계로 인하여 K 값의 폭넓은 범위는 합당하다. 바꿔 말하면, $\theta \approx 0.2$ 와 0.8 사이에서 g 값이 결정된다. 또한, Temkin 흡착등온식(θ vs. E)에 관한 평형상수(K_0)는 상관관계에 있는 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)에 관한 평형상수(K , K_0)보다 10배가 크다(Fig. 10).^{23,25,26}

결론적으로, 이러한 수(10배, 4.6)는 Temkin 및 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E) 사이의 상관계수를 보여주는 것이다. Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)과 상관관계에 있는 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)은 상관계수를 사용하여 쉽게 결정된다. 두 개의 다른 흡착등온식(θ vs. E)은 θ 의 중간값, 즉, $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때 같은 수치를 일치하도록 나타낼 수 있다.

3.7 흡착 표준자유에너지

전극표면의 흡착부위에서 수소의 표준 물 생성 Gibbs 자유에너지와 물 분자수의 표준 물 생성 Gibbs 자유에너지 사이의 차에 의해서 표준자유에너지가 정해진다. Langmuir 흡착조건에서, 평형상수(K)와 흡착 표준자유에너지(ΔG_{ads}^0) 사이의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.³³

$$2.3RT \log K = -\Delta G_{\text{ads}}^0 \quad (11)$$

ΔG_{ads}^0 의 정의는 참고문헌에 서술되어 있다.^{33,37} Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 식(11)을 이용한 수소의 ΔG_{ads}^0 의 계산은 $K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ 일 때 19.9 kJ mol^{-1} 이다.

Temkin 흡착조건에서, 평형상수(K)와 흡착 표준자유에너지(ΔG_0^0) 사이의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$2.3RT \log K = -\Delta G_0^0 \quad (12)$$

식(11)에서 설명한 ΔG_{ads}^0 와 대조적으로 ΔG_0^0 는 θ 즉, $0 \leq \theta \leq 1$ 에 의존한다. Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 수소에 기인한 ΔG_0^0 를 식(10) 및 (12)를 이용하여 계산하면 $3.3 \times 10^{-3} \geq K \geq 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$ 즉, $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ 및 $0 \leq \theta \leq 1$ 일 때 $14.2 \leq \Delta G_0^0 \leq 25.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다. 유사하게 식(10) 및 (12)를 이용하여 수소의 ΔG_0^0 를 계산하면 $1.3 \times 10^{-3} \geq K \geq 8.3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$ 즉, $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ 및 $0.2 \leq \theta \leq 0.8$ 일 때

$16.5 \leq \Delta G_0^0 \leq 23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이다. 예측한대로, 수소의 흡착은 흡열반응, 즉 ΔG_{ads}^0 및 $\Delta G_0^0 > 0$ 이다.

4. 결 론

백금족/수용액 계면에서 흡착등온식(θ vs. E)을 결정하기 위해 최적중간주파수 일 때 위상이동($0^\circ \leq -\phi \leq 90^\circ$) 거동($-\phi$ vs. E)과 표면피복율($1 \geq \theta \geq 0$) 거동(θ vs. E) 사이의 선형 관계식 연구에 관한 위상이동 방법 및 상관계수를 제안하고 증명하였다. $-\phi$ vs. E 및 θ vs. E 사이의 선형관계식은 $-\phi$ vs. E 및 θ vs. E 의 변화율을 근거로 하여 실험적으로 증명하였다. 이것은 Faraday 저항(R_f)과 흡착 유사축전용량(C_a)의 독특한 본질 및 결합에 기인한다. Ir/0.1 M KOH 수용액 계면에서 Langmuir 및 Temkin 흡착등온식(θ vs. E), 평형상수(Langmuir 흡착등온식: $K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$, Temkin 흡착등온식: $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$), 상호작용 파라미터(Langmuir 흡착등온식: $g = 0$, Temkin 흡착등온식: $g = 4.6$), θ 에 따른 수소의 표준자유에너지 변화율($g = 4.6$ 일 때 $r = 11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$), 음극 HER에 대한 수소의 표준자유에너지($K = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ 일 때 $\Delta G_{\text{ads}}^0 = 19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 3.3 \times 10^{-3} \exp(-4.6\theta) \text{ mol}^{-1}$ 및 $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때 $16.5 < \Delta G_0^0 < 23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)을 위상이동 방법 및 상관계수를 이용하여 결정하였다. 계면에서 수소흡착에 기인한 비균일 및 축 방향 상호작용 효과는 무시할 수 있다. θ 의 중간값, 즉 $0.2 < \theta < 0.8$ 일 때, Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식(θ vs. E)과 상관관계에 있는 Temkin 흡착등온식(θ vs. E)은 상관계수를 이용하여 쉽게 결정된다. 위상이동 방법 및 상관계수는 흡착 등온식과 연관된 전극속도론 및 열역학 파라미터(K , g , r , ΔG_{ads}^0 , ΔG_0^0)를 결정하는 확실한 방법이며, 최대 효능의 전기화학 시스템을 산출하기 위한 최적 전극 물질 선택을 용이하게 하는 데 있어 유용하고 효과적이다.

참고문헌

1. E. Gileadi, "Electrosorption", E.Gileadi, Editor, Plenum Press, New York (1967).
2. E. Gileadi, E. Kirova-Eisner, and J. Penciner. "Interfacial electrochemistry", Addison-Wesley Pub. Co. Reading, MA (1975).
3. E. Gileadi, "Electrode kinetics", VCH, New York (1993).
4. J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, "Surface electrochemistry", Plenum Press, New York (1993).
5. B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Editors, "Electrochemistry and materials science of cathodic hydrogen absorption and adsorption", PV 94-21, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1995).
6. G. Jerkiewicz, "Hydrogen sorption at/in electrodes", *Prog. Surf. Sci.*, **57**, 137 (1998).
7. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, "Modern electrochemistry", 2nd Ed., vol. 2A, 1193, Kluwer Academic/Plenum Press, New York (2000).
8. G. Jerkiewicz, J. M. Feliu, and B. N. Popov, Editors, "Hydrogen at Surface and Interfaces", PV 2000-16, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (2000).
9. J. H. Chun and K. H. Ra, "The phase-shift method for the Frumkin adsorption isotherms at the Pd/H₂SO₄ and KOH solution interfaces". *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
10. J. H. Chun and K. H. Ra, "Hydrogen at surface and interfaces", G. Jerkiewicz, J. M. Feliu, and B. N. Popov, Editors, PV 2000-16, 159, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (2000).
11. J. H. Chun, K. H. Ra, and N. Y. Kim, "The Langmuir adsorption isotherms of electroadsorbed hydrogens for the cathodic hydrogen evolution reactions at the Pt(100)/H₂SO₄ and LiOH aqueous electrolyte interfaces", *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 941 (2001).
12. J. H. Chun, S. K. Jeon, and J. H. Lee, "The phase-shift method for the Langmuir adsorption isotherms of electroadsorbed H for the cathodic H₂ evolution reactions at the poly-Pt electrode interfaces", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **5**, 131 (2002).
13. J. H. Chun, K. H. Ra, and N. Y. Kim, "Qualitative analysis of the Frumkin adsorption isotherm of the over-potentially deposited hydrogen at the poly-Ni/KOH aqueous electrolyte interface using the phase-shift method", *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E325 (2002).
14. J. H. Chun, K. H. Ra, and N. Y. Kim, "Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen at poly-Au and Rh/H₂SO₄ aqueous electrolyte interfaces: Qualitative analysis using the phase-shift method", *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E207 (2003).
15. J. H. Chun, K. H. Ra, and N. Y. Kim, Abstracts of the 203rd Electrochemical Society (ECS) Meeting, vol. 2003-01, Abstract 1270, April 27-May 2, The Electrochemical Society, Paris, France 2003.
16. J. H. Chun, S. K. Jeon, and N. Y. Kim, Abstracts of the 203rd Electrochemical Society (ECS) Meeting, vol. 2003-01, Abstract 2332, April 27-May 2, The Electrochemical Society, Paris, France 2003.
17. J. H. Chun and S. K. Jeon, "Determination of the equilibrium constant and standard free energy of the over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the Pt-Rh alloy electrode interface using the phase-shift method", *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 1333 (2003).
18. J. H. Chun, "Methods for estimating adsorption isotherms in electrochemical systems", *U.S. Patent*, **6613218** (2003).
19. J. H. Chun and N. Y. Kim, "Hydrogen treatment of materials, Proceedings of the 4th international conference "HTM-2004", 387, International Scientific Committee on Hydrogen Treatment of Materials (HTM), May 17-21, Donetsk-Svyatogorsk, Ukraine, 2004.
20. J. H. Chun, S. K. Jeon, and J. Y. Chun, "Constant correlation constants between Temkin and Langmuir or Frumkin adsorption isotherms at poly-Pt, Re, and Ni/aqueous electrolyte interfaces", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **7**, 194 (2004).
21. J. H. Chun, S. K. Jeon, B. K. Kim, and J. Y. Chun, "Determination of the Langmuir adsorption isotherms of under- and over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Ir/aqueous electrolyte interfaces using the phase-shift method", *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 247 (2005).
22. J. H. Chun, S. K. Jeon, K. H. Ra, and J. Y. Chun, "The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces", *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 485 (2005).
23. J. H. Chun, S. K. Jeon, N. Y. Kim, and J. Y. Chun, "The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface", *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 1423 (2005).
24. J. H. Chun and N. Y. Kim, "The phase-shift method for determining adsorption isotherms of hydrogen in electrochemical systems", *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 277 (2006).
25. J. H. Chun, S. K. Jeon, and J. Y. Chun, "Determination of the Langmuir and Temkin adsorption isotherms of H for the cathodic H₂ evolution reaction at a Pt/KOH solution interface using the phase-shift method", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **9**, 19 (2006).
26. J. H. Chun, S. K. Jeon, and J. Y. Chun, "The phase-shift method and correlation constants for determining adsorption isotherms of hydrogen at a palladium electrode interface", *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, in press, (2007).
27. K. Kvastek and V. Horvat-Radosevic, "Comment on 'Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen at poly-Au and Rh/H₂SO₄ aqueous electrolyte interfaces; Qualitative analysis using the phase-shift method, J Electrochem Soc 150 (2003)

- E207-217", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, L9 (2004).
28. A. Lasia, "Comments on 'The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces, Hydrogen Energy 30 (2005) 485-499'", *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 913 (2005).
 29. J. H. Chun, K. H. Ra, and N. Y. Kim, "Response to comment on 'Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen at poly-Au and Rh/H₂SO₄ aqueous electrolyte interfaces; Qualitative analysis using the phase-shift method, J Electrochem Soc 150 (2003) E207'", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, L11 (2004).
 30. J. H. Chun, S. K. Jeon, N. Y. Kim, and J. Y. Chun, "Response to comments on 'The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces, Hydrogen Energy 30 (2005) 485-499'", *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 919 (2005).
 31. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial electrochemistry", 86, Addison-Wesley Pub. Co. Reading, MA (1975).
 32. E. Gileadi, "Electrode kinetics", 293, VCH, New York (1993).
 33. E. Gileadi, "Electrode kinetics", 261, VCH, New York (1993).
 34. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, "Modern electrochemistry", 2nd Ed., vol. 2A, 1193, Kluwer Academic/Plenum Press, New York (2000).
 35. J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, "Surface electrochemistry", 280, Plenum Press, New York (1993).
 36. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial electrochemistry", 82, Addison-Wesley Pub. Co. Reading, MA (1975).
 37. E. Gileadi, "Electrosorption", E. Gileadi, Editor, 1, Plenum Press, New York (1967).