

Pt/H₂SO₄ 전해질 계면에서 교류임피던스 측정과 위상이동 방법에 의한 Langmuir 흡착등온식 해석

천장호[†] · 조성철 · 손광철

광운대학교 전자공학과

(1998년 10월 14일 접수 : 1998년 10월 27일 채택)

Analysis on the Langmuir adsorption isotherm at the Pt/H₂SO₄ electrolyte interface using the ac impedance measurement and phase-shift method

Jang Ho Chun[†], Sung Chil Cho and Kwang Chul Son

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

(Received October 14, 1998 : Accepted October 27, 1998)

초 록

백금(Pt)/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 교류임피던스 측정과 위상이동 방법을 사용하여 Langmuir 흡착등온식을 정성적으로 해석하였다. 위상이동(ϕ)은 음전위($E < 0$)와 주파수(f)에 따르며, Pt 일전극(음극)에 흡착된 수소원자(H_{ads})의 표면피복율(θ)에 반비례한다. 중간주파수대(1~100 Hz)에서 위상이동 변화(ϕ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 계산과 해석에 사용할 수 있는 실험적인 방법이다. Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 흡착평형상수(K)와 표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 3×10^{-4} 와 20.1 kJ/mol 이다.

Abstract - The Langmuir adsorption isotherm at the Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface has been qualitatively analyzed using the ac impedance measurement and phase-shift method. The phase shift (ϕ) depends on both the cathode potential ($E < 0$) and frequency (f) and is inversely proportional to the fractional surface coverage (θ). At an intermediate frequency band (ca. 1~100 Hz), the phase-shift profile (ϕ vs. E) can be related to the fractional surface coverage (θ vs. E). The phase-shift profile (ϕ vs. E) can be used as an experimental method to estimate and analyze the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E). The equilibrium constant (K) and the standard free energy (ΔG_{ads}) of the adsorbed hydrogen atom (H_{ads}) are 3×10^{-4} and 20.1 kJ/mol, respectively.

Key words : Adsorption isotherm, Equilibrium-thermodynamic properties, ac impedance measurement, Phase-shift method, Pt electrode interface

1. 서 론

Langmuir 흡착등온식은 물리 및 전기화학에서는 고전적인 모형과 이론임에도 불구하고, 전극표면과 계면 연구에 중요한 평형 및 열역학적 성질 또는 전극속도론적 패러미터를 결정하는데 자주 이용되고 있다.¹⁻³⁾

전극/전해질 계면에서 지연되는 위상이동(phase-shift)은 계면에 형성된 전기 이중층에 의한 이중층용량(double layer capacitance)과 전극표면에 흡착되는 중간체에 기인한 유사용량(pseudocapacitance)의 병렬연결로 구성된 계면용량(interfacial capacitance)에 따른다.¹⁻⁵⁾ 또한 이중층용량과 유사용량의 크기는 각각 인가된 전극전위와 흡착된 중간체의 표면피복율에 의하여 결정되며, 특정한 중간주파수대에서 그 계면용량 특성이 잘 나타난다. 그러나,

위상이동과 계면용량에 미치는 유사용량의 전기물리적 해석, 위상이동과 중간체의 표면피복율 사이의 상관관계, Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식 해석에 관한 위상이동 방법 등은 연구보고 되지 않았다고 사료된다.¹⁻⁶⁾ 최근 연구보고된 특정 중간주파수대에서 측정된 위상이동에 의한 흡착등온식 해석은⁹⁾ 전극계면에서 평형 및 열역학적 성질 또는 전극속도론적 패러미터를 정성적으로 해석할 수 있는 유용한 실험방법이라고 제안하였다.

본 논문에서는 전기화학 분야에서 전기촉매 또는 음극재료로 중요하게 사용되는 백금(Pt) 금속과 산성 전해질(0.1 M H₂SO₄)을 사용하여 전극전위와 주파수 변화에 따른 위상이동 변화, 위상이동과 표면피복율과의 상관관계, Langmuir 흡착등온식 해석 등을 교류임피던스 측정과 위상이동 방법을⁹⁾ 사용하여 정성적으로 해석하였다. 이러한 연구결과는 Pt/전해질 계면에서 흡착평형상수, 표준자유에너지 등 물리 및 전기화학 분야에서 중요한 평형 및 열역학적 성질 또는 전극속도론적 패러미터를 정성적으로

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

결정하고 해석할 수 있는 새로운 실험방법과 연구자료의 제시가 될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험

2.1. 실험준비

백금족의 대표적 전기촉매 금속인 Pt를 일전극(음극)으로 사용하였다. 전극표면에 흡착되는 중간체 즉 수소원자의 표면피복을 변화될 용이하게 비교 분석하고, 계면에서 전해질의 pH¹⁰ 및 저항성 전압(IR)강하 영향을 최소로 하기 위하여, 황산(H₂SO₄, Junsei Co., 순도:특급)을 사용하여 전해질(0.1 M H₂SO₄, pH 1.2)을 준비하였다. 사용된 물은 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항률은 18 MΩcm 이상이였다. 준비된 0.1 M H₂SO₄ 전해질 내에 남아 있을 수도 있는 기체는 고순도(99.999%) 질소가스(N₂)로 20분간 통기하여 제거하였다.

전해조 내의 전극 구성은 Fig. 1과 같이 표준 3-전극 배치를 따랐으며, 일전극(WE: Working Electrode)과 상대전극(CE: Counter Electrode) 사이의 간격은 Teflon을 사용하여 4 cm의 간격을 두었다.¹¹⁾ 기준전극(RE: Reference Electrode)으로 SCE(Saturated Calomel Electrode)를, 일전극 즉 음극으로 Pt선(Pt wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경: 1.5 mm, 표면적: 1.08 cm²)을, 상대전극 즉 양극으로 동질의 Pt선(표면적: 1.03 cm²)을 각각 사용하였다. 전해질의 저항성 전압(IR)강하 영향을 최소로 하기 위하여 기준전극의 Luggin 모세관은 일전극에 최대한으로 근접시켜 배치하였다.

실험 전에 Pt 일전극과 상대전극은 화염표면처리(flame annealing) 방법으로 준비하였으며,^{12,13)} 화염표면 처리된 Pt 전극들은 실온의 N₂와 공기 내에서 서서히 냉각시켰다. 이러한 화염표면처리 방법은 단결정을 성장시키는 Float zone 방법과 비슷하며, 연마표면처리 방법보다 전극표면 재현 또는 비교에 효율적이다.¹⁴⁾

2.2. 실험측정

수소원자의 산화환원 과정과 정상상태의 전극표면을 준비하기 위하여 Pt 일전극에 순환전압전류 방법을 적용하였다. 0.1 M H₂SO₄ 전해질에서 적용된 주사전위, 주사율, 주사횟수는 각각 -0.6 V vs. SCE, 30 mV/s, 5회이다. 주파수 변화에 따른 위상이동 변화, 흡착평형상수, 흡착된 수소원자의 표준자유에너지, 위상이동과 Langmuir 흡착등온식 사이의 상관관계 등을 연구조사하기 위하여 교류임피던스 측정과 위상이동 방법을⁹⁾ 사용하였다.

정상상태의 Pt 일전극(음극) 표면을 준비하기 위한 순환전압전류 방법은 미국 EG&G PAR Model 273A 전위차계를 PAR Model 270 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다. 주파수응답 및 위상이동 측정과 분석은 미국 EG&G PAR Model 273A 전위차계에 영국 Schlumberger SI 1255 HF 주파수응답분석기(FRA: Frequency Response Analyzer)를 결합하여 PAR Model 388 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다. 재현 가능한 실험결과를

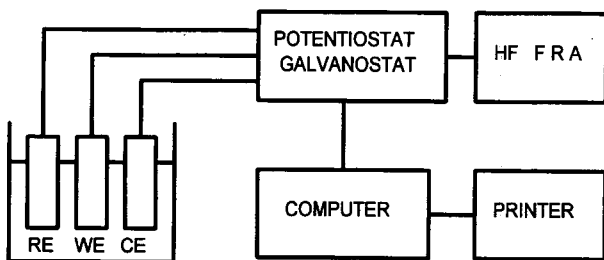


Fig. 1. Schematic diagram of the standard 3-electrode configuration.

비교 분석하기 위하여 모든 실험측정은 실온에서 동일한 실험준비, 절차, 조건 등을 따라 수행하였으며, 전류극성은 미국 전기화학회의 표시방식에 따라 음극전류와 지연되는 위상이동을 양(+)으로 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a), (b)는 각각 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에 형성된 등가회로에 대한 주파수응답 및 위상이동 특성을 보여준다. Fig. 2(a)에서 주파수에 대한 임피던스의 절대값(|Z| vs. f)은 log-log 눈금으로 표시하였으며, 주파수응답 및 위상이동 곡선은 음전위(E<0)와 주파수(f)에 따른다. 일반적으로, 주파수응답 곡선의 경사와 수평부분은 각각 계면등가회로의 용량성과 저항성 거동을 나타내며,²³⁾ Fig. 2(a)의 경사부분은 계면용량 특성이 중간주파수대(intermediate frequency band: 1~100 Hz)에서 잘 나타나고 있음을 보여준다. 따라서, Fig. 2(a)에서 보여주는 주파수응답 곡선의 경사부분 즉 중간주파수대(1~100 Hz)에서 계면용량은 유사용량 또는 이중층용량과 유사용량의 병렬연결로 나타낼 수 있다.¹⁵⁾ 바꾸어 말하면, 중간주파수대(1~100 Hz)에서 계면용량 특성 즉 지연된 위상이동 특성이 가장 잘 나타나고 있음을 의미한다. 또한, Fig. 2(a), (b)에서 16 Hz(수직선)는 각각 주파수응답 곡선에

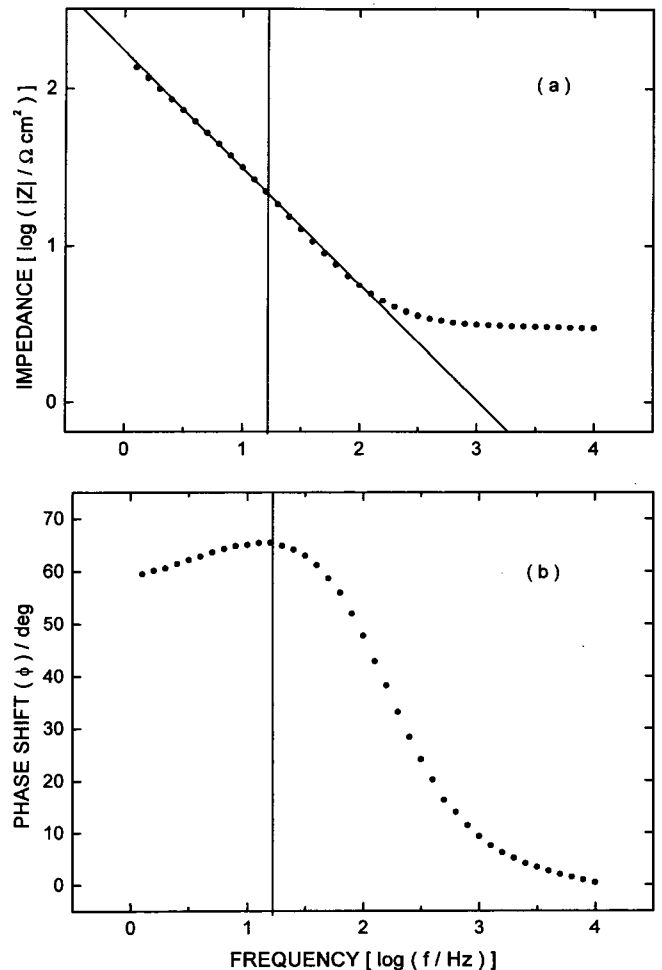


Fig. 2. The Bode plot of the equivalent circuit at the Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency: 10⁴ to 1 Hz. ac amplitude: 5 mV. dc potential: -0.26 V vs. SCE. (a) Frequency response (b) Phase shift.

서 경사부분의 중심주파수(center frequency)이며, 위상이동 곡선에서 최대 위상이동이 나타나는 중간주파수임을 보여주고 있다. 계면용량 또는 유사용량과 위상이동(ϕ) 사이의 상관관계, 최적 중간주파수 설정 등에 관한 고찰은 뒤에서 보다 상세히 하였다.

Fig. 2(a)에서 보여주는 계면등가회로의 주파수응답 특성은 정성적으로 중간체 흡착 즉 수소원자 흡착을 고려한 계면등가회로의 주파수응답 특성과 같다.^{2,5)} 따라서, Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 수소흡착을 고려한 등가회로는 Fig. 3과 같이 나타낼 수 있으며, Fig. 3에서 C_D는 계면에 형성된 전기이중층에 기인한 이중층용량, C_P는 Pt 일전극(음극) 표면에 흡착된 수소원자(H_{ads})에 기인한 유사용량, R_F는 수소흡착 즉 H⁺ 방전 반응에 기인한 Faraday 저항을 각각 나타낸다.

앞에서 언급한 중간주파수대(1~100 Hz)에서 Fig. 2와 3에 상응하는 계면용량(C)은 다음과 같이 표현할 수 있다.^{2,5)}

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

앞에서 고찰하였듯이, C_P는 유사용량으로서 Langmuir 흡착등온식 조건일 때 다음과 같이 주어진다.^{2,3)}

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

여기서, Q는 H_{ads} 단층(monolayer)을 형성하는데 필요한 전하량, F는 Faraday 상수, θ 는 H_{ads}의 표면피복율, R은 개스상수, T는 절대온도이다.

위상이동 변화(ϕ vs. E)와 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 사이의 관계는 다음과 같이 정성적으로 해석할 수 있다.⁹⁾ 식 (2)로부터 $\theta \approx 0$ 과 $\theta \approx 1$ 일 때 C_P는 무시할 수 있다. 반면에, $0 < \theta < 1$ 일 때 C_P는 $\theta < 0.5$ 또는 $\theta > 0.5$ 에 따라 각각 증가 또는 감소한다. 그 이유는 $\theta = 0.5$ 일 때 식 (2)로 표시되는 C_P는 최대치를 갖기 때문이다. 실제적으로, $0 < \theta < 1$ 범위에서 C_P는 C_D 보다 매우 크므로,^{2,5)} 식 (1)로부터 C_i는 C_P에 의하여 결정된다. 그 이유는 병렬회로에서 저항과 달리 C_i는 2성분중 큰 성분 즉 C_P에 의하여 결정되기 때문이다. 또한, 계면등가회로에 대한 중간주파수대(1~100 Hz) 특성을 고려하면,^{2,5,9)} C_i의 중간주파수(16 Hz) 특성도 C_P 즉 θ 에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 앞에서 고찰하였듯이, ϕ 는 C_i에 의하여 결정되므로, ϕ 는 C_P 즉 θ 에 의하여 결정된다고 해석할 수 있다. 여기서, ϕ 에 미치는 R_F 효과는¹⁵⁾ 무시할 수 있으며, 그 이유는 Fig. 6의 고찰에서 설명하였다. 따라서, ϕ 와 E의 관계는 정성적으로 θ 와 E의 관계 즉 Langmuir 흡착등온식으로 나타낼 수 있다. 결국, Fig. 2(b)의 16 Hz(수직선)에서 보여주는 ϕ 와 E의 관계는 Fig. 4에서 보여주는 E의 변화에 따른 ϕ 즉 ϕ vs. E의 관계로 도시할 수 있을 뿐만 아니라, Fig. 5에 도시된 θ 와 E의 관계 즉 Langmuir 흡착등온식에 상응시켜 평형 및 열역학적 성질 또는 전극속도론적 패러미터를 정성적으로 결정할 수 있다.

Pt 일전극(음극) 표면에 H_{ads}의 형성에 Langmuir 흡착등온식 조건을 적용시키면, θ 와 E의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다.^{2,3)}

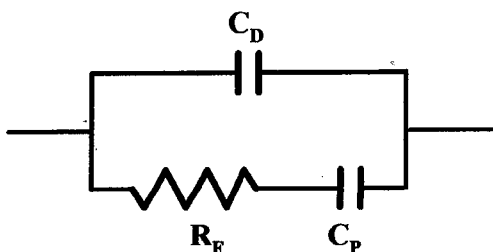


Fig. 3. The equivalent circuit for the hydrogen adsorption at the Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface.

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

여기서, K는 흡착평형상수, C_{H⁺}는 bulk 전해질에서 H⁺ 이온 농도, E는 음전위(E<0)이다. Fig. 5(a), (b), (c)는 각각 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질(pH 1.2) 계면에서 K=3×10⁻², 3×10⁻⁴, 3×10⁻⁶일 때 식 (3)에 의하여 계산된 Langmuir 흡착등온식을 보여준다. 또한, Fig. 5는 K값이 감소 또는 증가하면 도시된 θ 와 E의 관계 즉 Langmuir 흡착등온식은 Frumkin 흡착등온식과는^{2,3,9)} 대조적으로 평행하게 이동하는 특징을 보여준다.

Fig. 4와 5를 비교 분석하면, Fig. 4의 위상이동 변화에 상응하는 Langmuir 흡착등온식은 Fig. 5(b) 즉 K=3×10⁻⁴임을 알 수 있다. 바꾸어 말하면, Fig. 5(b)는 Pt/0.1 M H₂SO₄ 전해질 계면에서 H_{ads}의 형성에 실험적으로 적용할 수 있는 Langmuir 흡착등온식을 의미한다. 이러한 비교 분석으로부터 ϕ 와 θ 의 관계는 반비례 관계임을 알 수 있다.

Fig. 6(a), (b), (c)는 Fig. 2와 같은 조건에서 중간주파수(f)를 각각 2 Hz, 50 Hz, 100 Hz로 설정했을 때, 위상이동 변화(ϕ vs. E)와 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 사이의 관계를 비교 분석한 것이다. 예상했던 것 같이, Fig. 6(a), (b), (c)에서 보여주는 서로 비

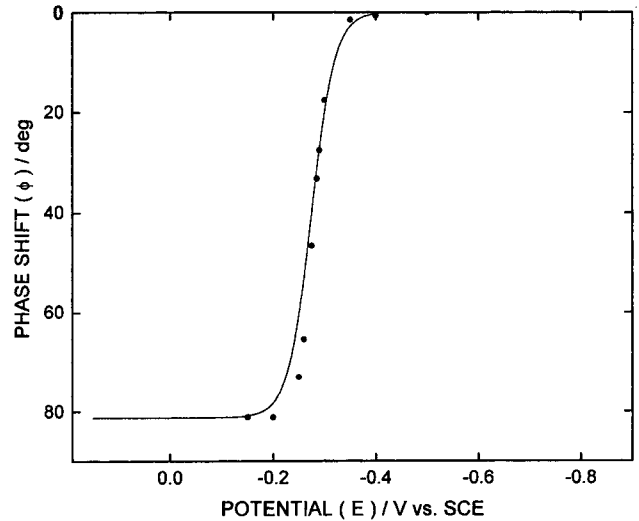


Fig. 4. The phase-shift profile (ϕ vs. E) for 16 Hz at the Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface.

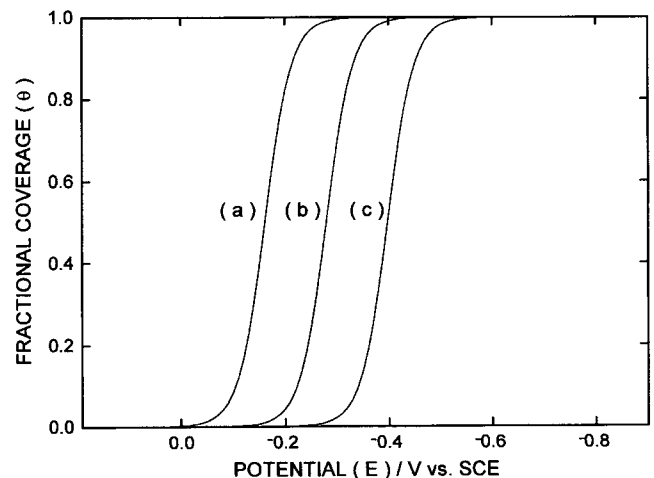


Fig. 5. The Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) for different values of the equilibrium constant (K) at the Pt/0.1 M H₂SO₄ electrolyte interface. (a) K=3×10⁻², (b) K=3×10⁻⁴, (c) K=3×10⁻⁶.

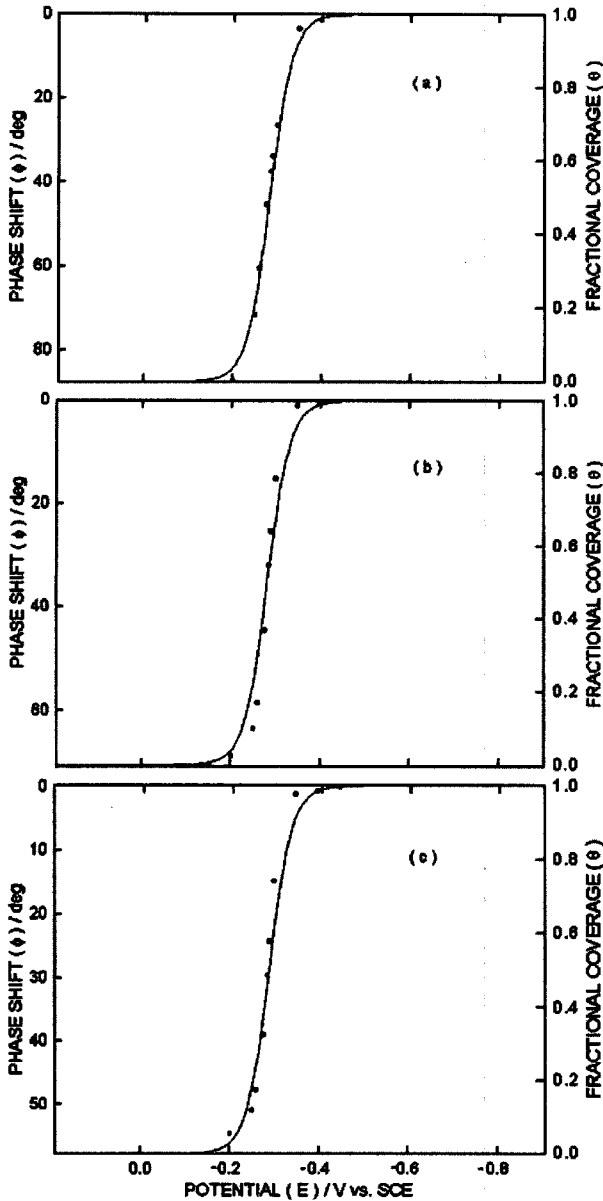


Fig. 6. The relation between the phase-shift profile (ϕ vs. E) and the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) for three values of the intermediate frequency (f) under the same condition as shown in Fig. 2. (a) $f = 2$ Hz, (b) $f = 50$ Hz, (c) $f = 100$ Hz.

슷한 상관관계는 중간주파수대(1~100 Hz) 내의 임의의 주파수를 중심주파수로 설정하여도 Fig. 5(b)에서 보여주는 위상이동 변화와 Langmuir 흡착등온식 사이의 상관관계와 비슷함을 의미한다. 따라서, Fig. 2(a)의 주파수 응답 곡선에서 경사부분에 상응하는 중간주파수대(1~100 Hz) 내의 모든 주파수는 Langmuir 흡착등온식의 계산 및 해석에 적용할 수 있다. 결론적으로, Fig. 2(a), (b)에 제시된 최적 중간주파수 설정은 합리적이라고 판단된다. 또한, ϕ 및 위상이동 변화(ϕ vs. E)에 미치는 R_f 효과는¹⁵⁾ Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 결정과 해석에서 무시할 수 있다고 가정할 수 있다. 그 이유는 Fig. 4와 6에서 보여주는 위상이동 변화와 상응하는 Langmuir 흡착등온식은 모두 ϕ 의 크기(magnitude)가 아닌 ϕ 의 모양(shape)에 의하여 결정되기 때문이다.

끝으로, Langmuir 흡착등온식 조건일 때 흡착평형 상수(K)와

H_{ads} 의 표준자유에너지(ΔG_{ads}) 사이의 관계는 다음과 같이 주어진다.⁹⁾

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

식 (4)로부터 $K = 3 \times 10^{-4}$ 일 때 계산된 ΔG_{ads} 는 20.1 kJ/mol 이다. 이러한 실험 결과와 해석은 화염표면 처리된 Pt 일전극(음극) 표면은 거의 균일하며, 평형 및 열역학적 성질(K , ΔG_{ads})은 흡착된 수소원자(H_{ads})의 표면피복율(θ)에 영향을 받지 않음을 의미한다.

4. 결 론

위상이동(ϕ)은 음전위($E < 0$) 및 주파수(f)에 따르며, Pt 일전극(음극)에 흡착된 수소원자(H_{ads})의 표면피복율(θ)에 반비례한다. Pt/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 중간주파수대(1~100 Hz)의 위상이동 변화(ϕ vs. E) 즉 위상이동 방법은 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 계산 및 해석에 적용할 수 있는 실험적인 방법이다. Pt/0.1 M H_2SO_4 전해질 계면에서 흡착평형상수(K)와 표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 3×10^{-4} 와 20.1 kJ/mol 이다.

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(1998년도 학술연구비)에 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. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
10. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 72, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
11. D. M. MacArthur, in "Characterization of Solid Surfaces", 194, P. F. Kane and G. B. Larrabee, Eds., Plenum Press, New York (1974).
12. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
13. D. Bizzotto, A. McAlees, J. Lipkowski and R. McCrindle, *Langmuir*, **11**, 3243 (1995).
14. D. M. Kolb, in "Structure of Electrified Interfaces", 65, J. Lipkowski and P. N. Ross, Eds., VCH, New York (1993).
15. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", 330, Wiley, New York (1980).