Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 4, No. 1, 2001, 14-20

단결정 Pt(100)/수용액 계면에서 전기흡착된 수소의 Langmuir 흡착등온식

천장호† · 전상규

광운대학교 전자공학과 미션테크놀로지연구소

(2001년 1월 4일 접수 : 2001년 2월 26일 채택)

The Langmuir Adsorption Isotherms of the Electroadsorbed Hydrogens at the Single Crystal Pt(100)/Aqueous Electrolyte Interfaces

Jang Ho Chun† and Sang Kyoo Jeon

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

(Received January 4, 2001 : Accepted February 26, 2001)

초 록

단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 및 0.5 M LiOH 수용액 계면에서 저전위 수소흡착(UPD H)과 과전위 수소흡착(OPD H)에 관한 Langmuir 흡착등온식을 위상이동 방법을 이용하여 연구 조사하였다. 최적 중간주파수에서 위상이동 변화($-\varphi$ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 추정에 적용할 수 있는 유용한 실험 방법이다. 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 과전위 수소흡착에 기인한 흡착평형상수(K)와 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 1.5×10^{-4}와 21.8 kJ/mol이다. 단결정 Pt(100)/0.5 M LiOH 수용액 계면에서 K는 음전위에 따라 1.9 (UPD H)에서 6.8×10^{-6} (OPD H) 또는 그 반대로 전이한다. 마찬가지로, ΔG_{ads}는 음전위에 따라 -1.6 kJ/mol (UPD H)에서 29.5 kJ/mol (OPD H) 또는 그 반대로 전이한다. 전극속도론적 패러미터(K, ΔG_{ads})의 전이는 단결정 Pt(100) 전극표면의 UPD H와 OPD H에 기인한다. UPD H와 OPD H는 음극 H_2 발생 반응을 위한 순차적 과정이 아니라 전극표면의 수소 흡착부위에 기인하는 독립적 과정이다.

Abstract : The Langmuir adsorption isotherms of the under-potentially deposited hydrogen (UPD H) and the over-potentially deposited hydrogen (OPD H) at the single crystal Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M LiOH aqueous electrolyte interfaces have been studied using the phase-shift method. The phase-shift profile ($-\varphi$ vs. E) for the optimum intermediate frequency can be used as a useful method to estimate the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the interfaces. The equilibrium constant (K) for the OPD H and the standard free energy (ΔG_{ads}) of the OPD H at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface are 1.5×10^{-4} and 21.8 kJ/mol, respectively. At the Pt(100)/0.5 M LiOH aqueous electrolyte interface, K transits from 1.9 (UPD H) to 6.8×10^{-6} (OPD H) depending on the cathode potential (E) and vice versa. Similarly, ΔG_{ads} transits -1.6 kJ/mol (UPD H) to 29.5 kJ/mol (OPD H) depending on E and vice versa. The transition of K and ΔG_{ads} is attributed to the two distinct adsorption sites of the UPD H and OPD H on the Pt(100) surface. The UPD H and the OPD H at the Pt(100) interfaces are the independent processes depending on the H adsorption sites rather than the sequential processes for the cathodic H_2 evolution reactions.

Key words : Langmuir adsorption isotherm, Hydrogen adsorption sites, Phase-shift method, Single crystal Pt(100) electrode

1. 서 론

백금(Pt)은 백금족(Pt, Ir, Pd)의 대표적인 금속으로서 전기화학적 H_2 발생 반응 연구조사에 가장 많이 사용되고 있는 전기촉매 금속이다. 수용액 내에서 H_2 발생 반응에 관한 Pt 전극의 물리전기화학적 특성을 보다 명확하고 간편하게 연구조사하기 위한 실험 및 분석 방법은 전기화학 분야뿐만 아니라 표면과학 전 분야에 걸친 학제간 연구과제로서 참고문헌에 상세히 서술되어 있다[1-7].

다결정 또는 단결정 Pt/수용액 계면에서 H_2 발생을 위한 방전 반응(proton discharge or Volmer reaction)은 수용액 내의 H^+이 다결정 또는 단결정 Pt 전극표면에 흡착되는 위치 즉 수소 흡착부위(adsorption site)에 따라 두 종류의 상이한 H 특성을 갖게 된다. 바꾸어 말하면, 음전위와 수소 흡착부위에 따라 다결정 또는 단결정 Pt 전극표면에는 흡착평형상수(K), 흡착표준에너지(ΔG_{ads}), Langmuir 흡착등온식(adsorption isotherm) 등이 상이한 저전위 수소흡착(under-potentially deposited hydrogen: UPD H)과 과전위 수소흡착(over-potentially

†E-mail: jhchun@daisy.kwangwoon.ac.kr

deposited hydrogen: OPD H)이 나타난다[8-15]. 따라서, 다결정 Pt 전극보다는 단결정 Pt 전극을 사용하여야 보다 명확한 수소 흡착부위를 정의할 수 있다.

다결정 또는 단결정 Pt/수용액 계면에서 Langmuir 흡착등온식의 추정은 전극속도론적 패러미터 즉 수소 흡착부위, UPD H 및 OPD H, K, ΔG_{ads} 등의 해석 또는 계산에 필수적이다. 따라서, 보다 명확하고 간단하게 Langmuir 흡착등온식을 추정하기 위한 새로운 실험 및 해석 방법에 관한 연구는 매우 중요하다. 또한, 정확한 Langmuir 흡착등온식을 추정하기 위하여 단결정 전극의 사용은 필수적이다. 그러나, 단결정은 다결정과는 비교할 수 없는 고가일 뿐만 아니라 전극 준비 과정에서도 불가피하게 이상적인 표면 결정구조가 훼손(결함)되는 어려움이 있다. 효과적인 단결정 Pt 전극 준비와 이상적인 표면 결정구조에 나타나는 결함 등은 0.5 M H_2SO_4 수용액 내에서 측정된 순환전압전류도의 UPD H 봉우리 특징을 비교 분석하여 알 수 있다[16-20].

최근에 새롭게 제안된 최적 중간주파수에서 위상이동 변화와 순환전압전류 특성을 이용하여 다결정 Pt, Ir, Pd, Ni/수용액 계면에서 추정된 Langmuir 또는 Frumkin 흡착등온식은 수소 흡착부위, UPD H 및 OPD H, K, ΔG_{ads} 등의 해석과 계산에 효과적으로 이용될 수 있다고 사료된다[21-26]. 다결정 Pd, Ni/수용액 계면에서는 Frumkin 흡착등온식이[21,22], 다결정 Pt, Ir/수용액 계면에서는 Langmuir 흡착등온식이[23-26] 각각 적용될 수 있음을 명확하게 보여줄 뿐만 아니라 기존의 실험 및 해석 방법에 의하여 얻은 K, ΔG_{ads}와 근사함을 보여주는 것은 특기할 만하다. 그러나, 다결정 Pt/수용액 계면에서 K, ΔG_{ads} 크기는 비슷함에도 불구하고 음전위와 흡착부위에 따른 수소 흡착과정 즉 UPD H 및 OPD H와 흡착등온식에 관한 기준과 해석에는 명확하지 못한 이견이 있다. 수소 흡착부위 및 흡착과정 관점에서 고찰하면, UPD H 및 OPD H의 기준과 해석은 기존의 H_2 발생 반응에 상응하는 음전위가 아니라 수소 흡착부위의 전극속도론적 특성이 되어야 합리적이라고 판단된다. 물론, 단결정과는 달리 다결정의 경우는 그레인(grain)의 크기와 배열(orientation)상태가 매우 다양하여 비정질(amorphous)과 단결정 범위 내의 모든 가능한 경우에서 정의되므로 단순 비교에는 오류가 있을 수 있다. 따라서, 여기에 단결정 Pt/수용액 계면에 관한 일련의 연구가 계속 수행되어야 할 당위성이 있다.

본 논문에서는 최적 중간주파수에서 위상이동 변화 즉 위상이동 방법을 이용하여 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 및 0.5 M LiOH 수용액 계면에서 전기흡착된 수소에 상응하는 Langmuir 흡착등온식을 추정하여 UPD H 및 OPD H, K, ΔG_{ads} 등을 해석 및 계산하였다. 이러한 Langmuir 흡착등온식 추정과 전극속도론적 패러미터의 계산 및 해석은 순환전압전류와 교류임피던스 측정을 이용하여 수행하였다. 연구결과는 계면 및 물리전기화학 분야에 효과적인 연구 방법으로서 이용되며 완벽하지 못한 부분에 관한 문제 제기, 수정 및 보완 등이 계속적으로 이루어지기를 기대한다.

2. 실 험

2.1. 실험 준비

다결정 Pt, Ir/수용액 계면에서 추정된 Langmuir 흡착등온식을 고려하여, 단결정 Pt(100)을 작업전극(Working Electrode)으로 사용하였다. 높은 H^+농도에 의한 UPD H 부위의 포화(차폐) 효과, UPD H와 OPD H 사이의 전이현상, 수용액의 pH효과 등을 고려하여[27], H_2SO_4(Junsei, 순도: 특급)와 LiOH(Alfa Aesar, 순도: 98%) 시약을 각각 사용하여 0.5 M H_2SO_4와 0.5 M LiOH 수용액을 준비하였다. 사용된 정수는 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항률은 18 MΩcm 이상이었다. 준비된 수용액 내에 남아 있을 수도 있는 기체는 고순도(99.999%) 질소가스(N_2)로 10분간 통기하여 제거하였다.

전해조 내의 전극 구성은 표준 3-전극 배치를 따랐으며, 기준전극으로 SCE(Saturated Calomel Electrode), 작업전극 즉 음극으로 Pt 단결정 디스크(Pt Single Crystal Disc, Johnson Matthey Co., 순도: 99.999%, 직경: 10 mm, 두께: 1~2 mm, 100 orientation $\pm 0.5^o$)를 각각 사용하였다. 상대전극 즉 양극으로 Pt 선(Pt Wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경: 1.5 mm)을 사용하였다. 단결정 Pt(100) 디스크는 알루미나 분말(0.3 및 0.05 μ)과 미세섬유로 제조된 연마천(polishing cloth)으로 각각 연마한 후, Millipore 정수와 초음파 세척기를 사용하여 세척하였다.

2.2. 실험 측정

단결정 Pt(100) 작업전극은 본 실험 전에 다음과 같은 전기화학적 준비 과정을 거친 후에 사용하였다[28]. 먼저, 단결정 Pt(100) 작업전극 표면에 산화된 불순물을 제거하기 위하여 10초 동안 1.60 V vs. SCE를 인가하였다. 이 과정에서 단결정 Pt(100) 작업전극 표면에 형성된 산소를 제거하기 위하여 30초 동안 1.20 V vs. SCE를 인가하였다. 다음, 형성된 표면 산화물을 환원시키기 위하여 30초 동안 -0.23 V vs. SCE를 인가하였다. 이러한 단계를 7회 이상 반복하였다.

전기화학적으로 작업전극 준비를 한 후, 0.5 M H_2SO_4와 0.5 M LiOH 수용액 내에서 정상상태의 전형적인 UPD H 봉우리를 측정하기 위하여 순환전압전류 방법을 사용하였다. 0.5 M H_2SO_4 수용액 내에서 적용된 주사범위, 주사속도, 주사회수는 각각 -0.224 to 1.25 V vs. SCE, 400 mV/s, 50회이다. 반면에, 0.5 M LiOH 수용액 내에서 적용된 주사범위, 주사속도, 주사회수는 각각 0 to -1.0 V vs. SCE, 300 mV/s, 20회이다.

인가된 음전위와 주파수에 따른 위상이동 변화, 위상이동과 Langmuir 흡착등온식 사이의 관계와 전극속도론적 패러미터를 연구조사하기 위하여 교류임피던스 방법을 사용하였다. 0.5 M H_2SO_4 수용액 내에서 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위범위는 각각 10^4 to 1 Hz, 5 mV, 0 to -0.45 V vs. SCE 이다. 반면에, 0.5 M LiOH 수용액 내에서 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위범위는 각각 10^4 to 1 Hz, 5 mV, 0 to -1.45 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 주파수 응답 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. 저전위 수소흡착(UPD H) 봉우리

Fig. 1은 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 측정된 정상상태의 전형적인 순환전압전류도를 보여준다. UPD H 봉우리는 -0.054 V 와 -0.158 V vs. SCE에서 나타나 있으며, UPD H에 관한 음이온 흡착효과는 고려하지 않았다[8,20]. Fig. 1

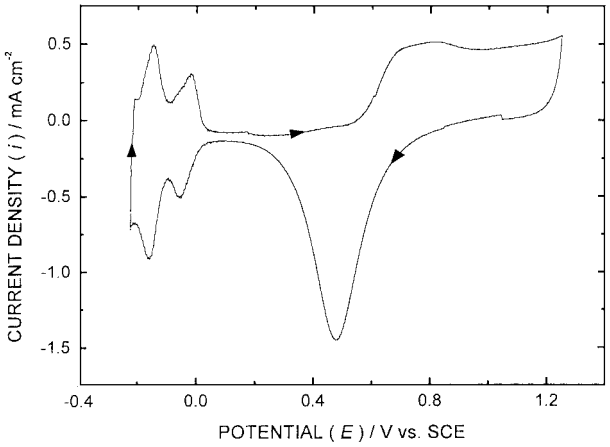

Fig. 1. The cyclic voltammogram at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface. Surface area: 0.126 cm^2. Scan potential: -0.224 to 1.25 V vs. SCE. Scan rate: 400 mV/s. 50th scan.

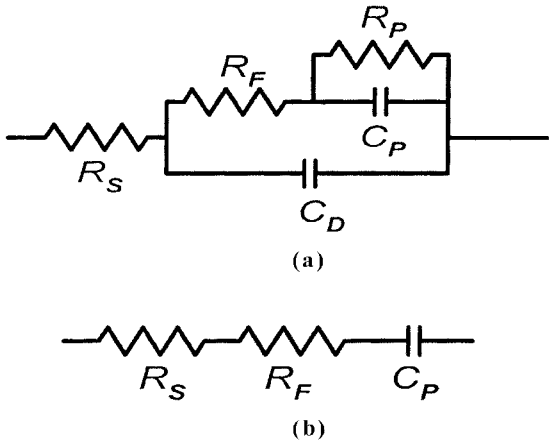

Fig. 2. (a) The equivalent circuit for the cathodic H_2 evolution reaction at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M LiOH aqueous electrolyte interfaces and (b) The simplified equivalent circuit for the intermediate frequencies at the interfaces.

의 순환전압전류도의 특징은 단결정 Pt(100)/0.3 M HF 수용액[16] 또는 H_I-Pt/0.5 M H_2SO_4 수용액[19] 계면에서 측정된 정상상태의 전형적인 순환전압전류도의 특징과 일치한다. 그러나, 이러한 순환전압전류도의 특징은 구형(spherical) 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 측정된 정상상태의 전형적인 순환전압전류도의 특징과는 다르다[4-7]. 바꾸어 말하면, 본 실험에서 준비 및 사용한 디스크형(discal) 단결정 Pt(100) 작업전극은 완벽하다기 보다는 효과적임을 의미한다. 물론, 본 논문에서 추정된 Langmuir 흡착등온식을 이용하여 UPD H 또는 OPD H를 판별 및 해석하는 과정과 내용에 미치는 영향은 없다고 사료된다.

단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 표면 재구성 현상은 관측되지 않았다. 앞에서 서술한 전기화학적 준비 과정에서 인가된(applied) 전위범위(0 to 1.60 V vs. SCE)가 표면 재구성 현상이 나타날 수 있는 전위범위(0.06 to 0.16 V vs. SCE) 보다 충분하게 크며, 단결정 Au 전극과 달리 단결정 Pt 전극의 불안정한 표면 재구성 특성 등에 기인하여 표면 재구성 현상 즉 UPD H 봉우리보다 크고 예리한 스파이크(spike)는 나타나지 않았다고 해석된다[4,16,18].

3.2. 계면 등가회로

단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 중간체의 흡착과 발생 즉 수소흡착과 H_2 발생 반응을 고려한 계면 등가회로는 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다[29,30]. Fig. 2에서 R_S는 수용액 저항, R_F는 H^+의 흡착 반응에 기인한 Faraday 저항, R_P는 흡착된 수소의 재결합 반응에 기인한 Faraday 저항, C_P는 흡착 유사축전용량(C_φ)의 등가회로 요소[9], C_D는 전기이중층 축전용량이다. 실제로, 전극표면에는 미리 점유 또는 흡착된 이온(preoccupied ions or preadsorbed ions), 특이흡착(specific adsorption)된 이온, 이온의 이완시간(relaxation time) 등으로 C_P는 수소흡착 반응에 기인한 C_φ 보다 매우 크게 나타난다. 그러나, 전극전위 변화에 따른 C_P 변화는 C_φ 변화에 상응하므로, 수소의 흡착과정을 정확하게 추정할 수 있으며, Figs. 3-5는 이러한 사실을 직접 뒷받침하여 준다.

전극표면에 흡착된 수소의 표면피복율 대부분 범위에서 C_P 즉 C_φ는 C_D보다 매우 크며[29,30], H_2 발생 반응에 기인한 R_P는 R_F 보다 매우 크므로 중간주파수 범위에서 계면 등가회로에 미치는 C_D와 R_P의 영향은 무시할 수 있다. 따라서, 단결정 Pt(100) 작업전극에 음전위가 인가될 때 중간주파수 범위에서 Fig. 2(a)의 계면 등가회로는 Fig. 2(b) 같이 간소화 할 수 있다. 중간주파수 범위와 그에 따른 계면 등가회로의 주파수 특성은 참고문헌에 서술되어 있다[29,30].

3.3. 위상이동 변화

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

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

$$C_P \propto C_\varphi \quad (2)$$

$$C_\varphi = \gamma(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}E) \quad (3)$$

여기서 C_φ는 Langmuir 흡착등온식 조건이 적용될 때 수소흡착에 기인한 유사축전용량, γ는 θ의 포화 표면피복율에 상응하는 전하량, θ는 흡착된 수소의 표면피복율, E는 인가된 음전위이다. 식 (1)에서 φ가 음(-)인 것은 지연되는 위상을 의미한다.

Fig. 3은 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 수소흡착 과정에 관한 명확하게 구별되는 두 주파수 응답곡선을 보여준다. 경사부분과 수평부분은 각각 계면 등가회로의 축전용량성 거동과 저항성 거동을 나타낸다. Fig. 3(a)는 중간주파수 구간 즉 1~10 Hz에서 저항성 거동은 무시할 수 있음을 의미한다. 그 이유는 이상적인 축전용량성 거동일 때의 기울기 -1에 근접하기 때문이다. 이러한 결과는 단결정 Pt(100) 전극표면에 흡착된 수소원자가 매우 적거나, 무시할 수 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, C_P는 최소치 또는 $\theta \approx 0$ 임을 의미한다. 결국, 식 (1)로 부터 $-\varphi$는 최대치($< 90^o$)를 Table 1 같이 갖게 된다. 반면에, Fig. 3(b)는 중간주파수 구간 즉 1~10 Hz에서 축전용량성 거동은 무시할 수 있음을 의미한다. 그 이유는 경사부분의 기울기가 0에 근접하기 때문이다. 이러한 결과는 단결정 Pt(100) 전극 표면에서 수소흡착이 포화상태가 되었으며, H_2 발생 반응이 진행되고 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, C_P는 최대치 또는 $\theta \approx 1$ 임을 의미한다. 수소흡착은 H_2 발생에 앞선 순차적 반응일 뿐만 아니라, 중간주파수 범위에서는 H_2 발생 반응에 상관없이 Fig. 2(b)에서 보여주는 단순화된 계면 등가회로를 사용할 수 있다. 결국, 식 (1)로 부터 $-\varphi$는 최소치($> 0^o$)를 Table 1 같이 갖게 된다. 이러한 결과는 최적 중간주파수에서 위상이동 ($0^o \le -\varphi \le 90^o$)은 표면피복율($0 \le \theta \le 1$)에 잘 상응함을 의미한

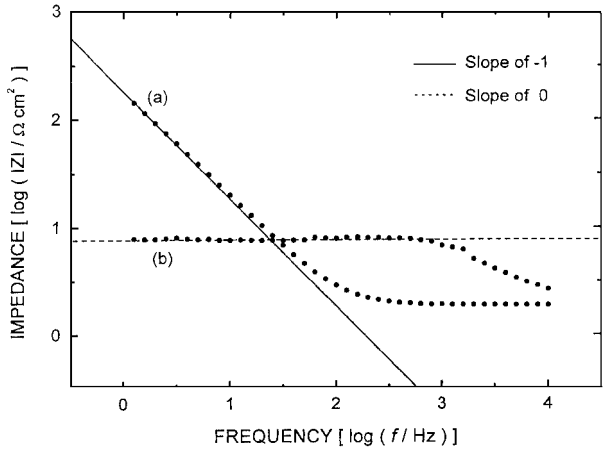

Fig. 3. The comparison of two extremely distinguishable frequency response (| Z | vs. f) curves at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface. ac amplitude: 5 mV. dc potential: (a) -0.16 V and (b) -0.42 V vs. SCE.

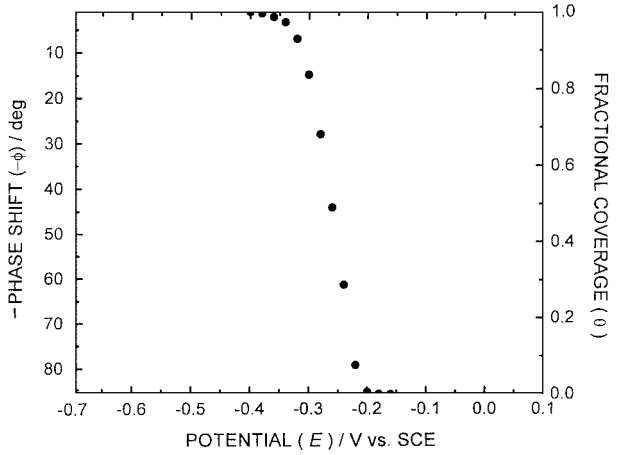

Fig. 4. The relation between the phase-shift profile (-φ vs. E) and the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface.

Table 1. The measured phase shift (-φ) for the optimum intermediate frequency (ca. 1 Hz) and the estimated fractional coverage (θ*) at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface

E (V *vs*. SCE)	-φ (deg)	*θ
-0.16	85.6	≈ 0
-0.18	85.5	0.001
-0.20	85.1	0.006
-0.22	79.2	0.076
-0.24	61.2	0.288
-0.26	44.1	0.491
-0.28	27.9	0.682
-0.30	14.8	0.837
-0.32	6.9	0.930
-0.34	3.3	0.973
-0.36	2.2	0.986
-0.38	1.4	0.995
-0.40	1.1	0.999
-0.42	1.0	≈ 1

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

다. 중간주파수 구간 즉 1~10 Hz에서 낮은 쪽의 중간주파수(1 Hz)를 최적 중간주파수로 정하여 다음의 계산과 해석을 하였다. 물론, 중심 중간주파수를 이용하여도 같은 결과를 갖는다[21-26].

Fig. 4는 Table 1을 이용하여 계산 및 도시된 위상이동 변화(-φ vs. E)와 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 사이의 관계를 보여준다. Fig. 4에서 위상이동 변화(-φ vs. E)와 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)이 일치함을 보여주는 것은 특기할 만 하다.

Fig. 5는 Table 1을 이용하여 계산 및 도시된 위상이동 변화율과 표면피복 변화율 즉 Δ(-φ)/ΔE와 $\Delta\theta/\Delta E$로서 Langmuir 흡착조건을 만족시킬 때의 전형적인 흡착 유사축전용량(C_φ) 특징을 보여준다[29-31]. 바꾸어 말하면, 최적 중간주파수에서 위상이동 변화(-φ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)에 정확하게 상응함을 의미한다. 반면에, Fig. 5에서 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) 또는 비정

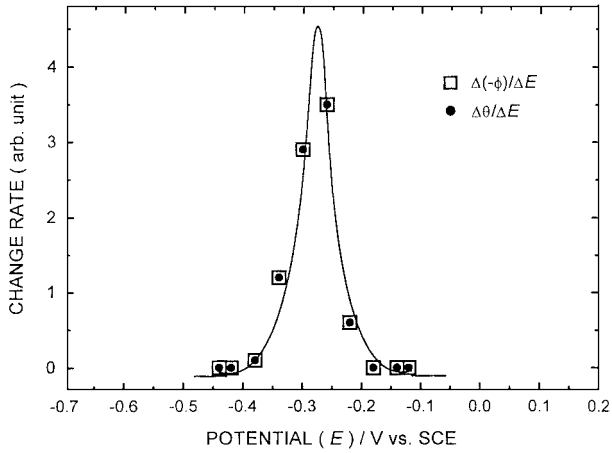

Fig. 5. The comparison of the change rates of the Δ(-φ)/ΔE and the $\Delta\theta/\Delta E$ at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface.

질(amorphous)일 때 나타난다. 고원영역의 폭은 상호작용 패러미터(interaction parameter: g)에 의하여 결정되며 $g = 0$ 일 때 Frumkin 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식이 된다[21,22,29-31].

3.4. Langmuir 흡착등온식

단결정 Pt(100) 전극표면에 흡착되는 수소원자에 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E) 조건을 적용하면 다음과 같이 쓸 수 있다[31].

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

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

Fig. 6에서 보여주는 θ vs. E 관계는 Table 1과 Figs. 4 및 5에 제시된 실험 측정치 즉 -φ vs. E 관계를 비교하여 추정(계산)한 것이다. Figs. 4-6와 식 (4)를 이용하면, θ vs. E 관계 즉 Langmuir 흡착등온식은 과전위 수소흡착(OPD H)에 기인한 흡착평형상수(K)가 1.5×10^{-4} 임을 보여준다. 예상한 대로, 0.5 M H_2SO_4 수용액(pH 0.62)의 높은 H^+농도 및 음이온 흡착효과 등에 의한 UPD H 부위의 차폐(포화)효과로 UPD H에 기인(상응)하는 Langmuir 흡착등온식은 관측(추정)할 수 없다.

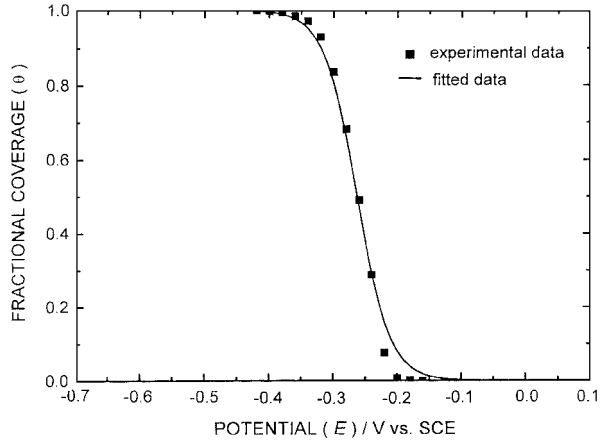

Fig. 6. The comparison of the experimental and fitted data for the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 aqueous electrolyte interface. Equilibrium constant (K): K = 1.5×10^{-4} (OPD H).

Langmuir 흡착등온식 조건일 때 수소의 흡착평형상수와 표준 자유에너지(ΔG_{ads}) 사이의 관계는 다음 같이 주어진다[31].

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

따라서, K = 1.5×10^{-4} 일 때 식 (5)로 부터 계산된 ΔG_{ads}는 21.8 kJ/mol 이다.

3.5. 수소 흡착부위(UPD H, OPD H) 전이현상

앞에서 고찰하였듯이, 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 높은 H^+농도 및 음이온 흡착효과 등에 기인하여 UPD H 부위가 포화(차폐)되므로 UPD H에 상응하는 Langmuir 흡착등온식의 추정(계산)은 어렵다. 바꾸어 말하면, Langmuir 흡착등온식을 이용한 UPD H와 OPD H 사이의 전이현상은 해석할 수 없다. 따라서, UPD H와 OPD H 사이의 전이현상은 H^+농도가 낮으며 음이온 흡착효과 등을 무시할 수 있는 KOH 또는 LiOH 수용액을 사용하여야 쉽게 관측할 수 있다.

Fig. 7은 단결정 Pt(100)/0.5 M LiOH 수용액 계면에서 측정된 정상상태의 전형적인 순환전압전류도이다. UPD H 봉우리는 -0.724 V와 -0.840 V vs. SCE에서 나타난다. 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 고찰한 것 같이 UPD H 봉우리와 상응하는 음전위는 UPD H와 OPD H를 판별 및 해석하는 데 중요한 기준이 된다.

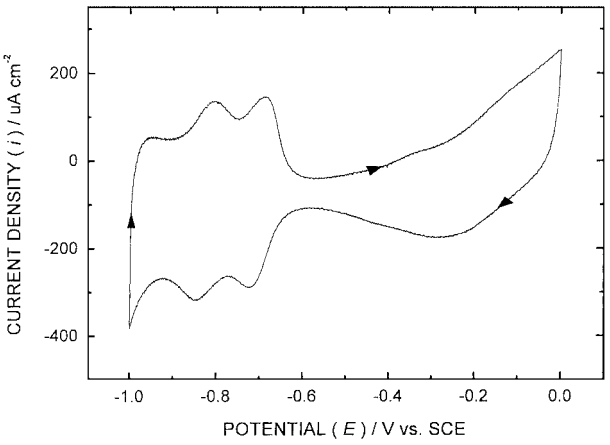

Fig. 7. The cyclic voltammogram at the Pt(100)/0.5 M LiOH aqueous electrolyte interface. Surface area: 0.126 cm^2. Scan potential: 0 to -1.0 V vs. SCE. Scan rate: 300 mV/s. 20th scan.

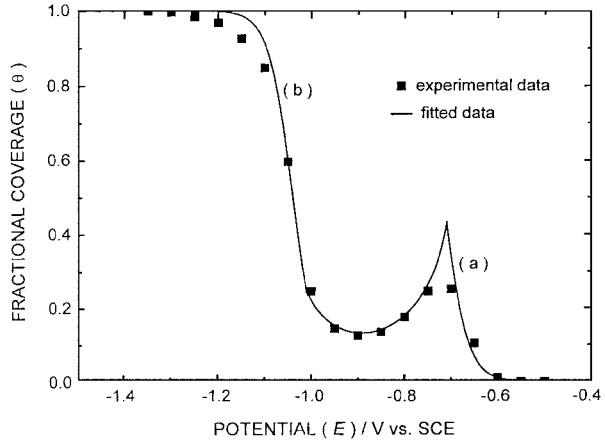

Fig. 8. The comparison of the experimental and fitted data for the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the Pt(100)/0.5 M LiOH aqueous electrolyte interface. Equilibrium constant (K): (a) K = 1.9 (UPD H) (b) K = 6.8×10^{-6} (OPD H).

Table 2. The measured phase shift ($-\varphi$) for the optimum intermediate frequency (ca. 13 Hz) and the estimated fractional coverage (θ*) at the Pt(100)/0.5 M LiOH aqueous electrolyte interface

E(V *vs.* SCE)	$-\varphi$ (deg)	θ*
-0.55	81.3	≈0
-0.60	80.4	0.011
-0.65	73.0	0.104
-0.70	61.2	0.252
-0.75[TR]	61.7	0.246
-0.85[TR]	70.6	0.134
-0.95[TR]	69.8	0.144
-1.00	61.7	0.246
-1.05	33.7	0.596
-1.15	7.4	0.926
-1.25	2.7	0.985
-1.30	1.7	0.997
-1.35	1.5	≈1

[TR]Transition between the UPD H and the OPD H.
*Estimated using the measured phase shift ($-\varphi$).

Fig. 8은 단결정 Pt(100)/0.5 M LiOH 수용액(pH 12.4) 계면에서 최적 중간주파수(ca. 13 Hz)일 때 위상이동 변화에 상응하는 Langmuir 흡착등온식을 보여준다. 도시된 Langmuir 흡착등온식은 Table 2를 근거하였으며, Table 2는 0.5 M H_2SO_4 수용액을 사용하였을 때와 동일한 방법과 과정을 통하여 얻었다. Fig. 8에서 음전위 영역 (a)와 (b)는 Fig. 7과 비교하여 각각 UPD H와 OPD H 범위에 상응함을 알 수 있으며, 판별 기준은 UPD H 봉우리이다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 구한 두 K 또는 ΔG_{ads}에 상응하는 계산된 Langmuir 흡착등온식을 보여준다. 또한 Fig. 9은 Langmuir 흡착등온식 (a)의 윗부분과 Langmuir 흡착등온식 (b)의 아랫부분이 중첩됨을 보여준다. 바꾸어 말하면, UPD H와 OPD H 사이의 중첩된 음전위 영역은 Fig. 8에 나타난 전이영역(-0.75 to -0.95 V vs. SCE)과 상응함을 의미한다. 이러한 실험 결과와 해

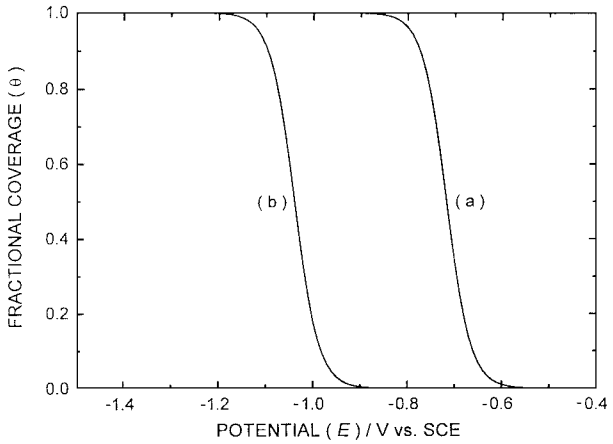

Fig. 9. The numerically calculated the Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) at the Pt(100)/0.5 M LiOH aqueous electrolyte interface. Equilibrium constant (K): (a) K = 1.9 (UPD H) (b) K = 6.8×10^{-6} (OPD H).

석은 단결정 Pt(100) 전극 계면에서 음극 H_2 발생 반응을 위한 UPD H와 OPD H 과정은 서로 독립적으로 진행되는 것을 의미한다. 바꾸어 말하면, UPD H와 OPD H는 음전위의 증가에 따라 H_2 발생 반응을 위한 순차적 과정이라기 보다는 전극표면의 수소 흡착부위 특성 즉 전극속도론적 패러미터(K, ΔG_{ads})에 기인하는 독립된 과정이라고 해석되어야 한다.

Langmuir 흡착조건에서[31] 흡착부위 전이현상은 전위에 따라 중간체의 흡착평형상수 또는 흡착자유에너지가 전이(이동)함을 의미한다. 따라서, Figs. 8과 9은 단결정 Pt(100) 전극표면에는 서로 다른 두 K 또는 ΔG_{ads}에 상응하는 두 종류의 수소 흡착부위 즉 UPD H와 OPD H가 있음을 의미한다. Figs. 8과 9에서 K는 음전위에 따라 1.9 (UPD H)에서 6.8×10^{-6} (OPD H) 또는 그 반대로 전이함을 보여준다. 마찬가지로, ΔG_{ads}는 음전위에 따라 -1.6 kJ/mol (UPD H)에서 29.5 kJ/mol (OPD H) 또는 그 반대로 전이함을 보여준다.

3.6. 전극속도론적 패러미터

Table 3은 단결정 Pt(100)/수용액과 다결정 Pt/수용액 계면에서 위상이동 방법을 이용하여 구한 K와 ΔG_{ads}를 보여준다[23,24]. 사용된 수용액의 농도가 다르고 다결정을 구성하는 grain의 크기와 배열상태의 다양성을 고려하면 단순 비교에는 무리가 있다고 사료된다. 그럼에도 불구하고, UPD H와 OPD H의 판별, 전이현상, 상관관계, Langmuir 흡착등온식 등의 해석에는 산성 수용액보다는 알칼리성 수용액이 적합함을 보여준다.

Table 3. The electrode kinetic parameters at the Pt(100) and the poly-Pt/aqueous electrolyte interfaces[23,24]

Electrode/Electrolyte	UPD H K ΔG_{ads} (kJ/mol)	OPD H K ΔG_{ads} (kJ/mol)
Pt(100)/0.5 M H_2SO_4	- -	1.5×10^{-4} 21.8
Pt(100)/0.5 M LiOH	1.9 -1.6	6.8×10^{-6} 29.5
poly-Pt/0.1 M H_2SO_4	- -	3.0×10^{-4} 20.1
poly-Pt/0.2 M LiOH	18.5 -7.2	4.0×10^{-5} 25.1

전극속도론에서 수소의 흡착평형상수(K)는 평형상태일 때 수소탈착(산화) 반응속도상수(k_b)에 대한 수소흡착(환원) 반응속도상수(k_f)의 비 즉 $K = k_f/k_b$로 표시된다. 따라서, K가 클수록 수소흡착 반응이 더 빠르게(활발히) 진행되는 것을 의미한다. 예상한 대로, Table 3은 수용액 종류와 결정상태에 관계없이 활성도가 매우 큰 UPD H 부위에서 수소흡착 반응이 더 빠르게(활발히) 일어나고 있음을 일관되게 보여준다. 또한, H_2 발생 반응에 직접 기여하는 OPD H도 다결정 Pt 전극에서 수용액(H_2SO_4, LiOH)에 따라 2~6배 정도 더 빠르게(활발히) 일어나고 있음을 보여준다. 결론적으로 말하면, 단결정 Pt(100) 전극이 다결정 Pt 전극에 비교할 수 없이 고가이며, 전극 준비 과정도 어려울 뿐만 아니라 수소흡착 반응이 더 느린 것을 고려하면, 음극 H_2 발생 반응 전극으로는 다결정 Pt을 사용하는 것이 경제적이며 합리적이다.

4. 결 론

최적 중간주파수에서 간소화된 등가회로와 상응하는 위상이동 관계식은 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 및 0.5 M LiOH 수용액 계면에서 잘 적용된다. 지연된 위상이동($-\varphi$)은 음전위 및 주파수에 따르며, 최적 중간주파수에서 위상이동($-90^o \le \varphi \le 0^o$)은 표면피복율($0 \le \theta \le 1$)에 상응한다. 최적 중간주파수에서 위상이동 변화($-\varphi$ vs. E)는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 추정과 해석에 유용한 실험 방법이다. 단결정 Pt(100)/0.5 M H_2SO_4 수용액 계면에서 과전위 수소흡착(OPD H)에 기인한 흡착평형상수(K)와 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})는 각각 1.5×10^{-4}와 21.8 kJ/mol 이다. 단결정 Pt(100)/0.5 M LiOH 수용액 계면에서 K는 음전위(E)에 따라 1.9 (UPD H)에서 6.8×10^{-6} (OPD H) 또는 그 반대로 전이한다. 마찬가지로, ΔG_{ads}는 음전위에 따라 -1.6 kJ/mol (UPD H)에서 29.5 kJ/mol (OPD H) 또는 그 반대로 전이한다. 전극속도론적 패러미터(K, ΔG_{ads})의 전이는 단결정 Pt(100) 전극표면의 UPD H와 OPD H에 기인한다. UPD H와 OPD H의 기준은 H_2 발생과 음전위가 아니라 수소 흡착부위와 과정이 되어야 한다. UPD H와 OPD H는 음전위의 증가에 따라 H_2 발생 반응을 위한 순차적 과정이 아니라 전극표면의 수소 흡착부위 특성에 기인하는 독립적 과정이다. 음극 H_2 발생 반응에는 다결정 Pt 전극을 사용하는 것이 경제적이며 합리적이다.

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.

참고문헌

1. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 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", PV 94-21, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
4. D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.*, **51**, 109 (1996).
5. G. Jerkiewicz and P. Marcus, Eds., "Electrochemical Surface Science of Hydrogen Adsorption and Absorption", PV 97-16, The

Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1998).
6. G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.*, **57**, 137 (1998).
7. A. Wieckowski, Ed., "Interfacial Electrochemistry" Marcel Dekker, New York, 1999.
8. M. W. Breiter, G. Staikov, and W. J. Lorenz, in "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., PV 94-21, 152-166, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
9. D. A. Harrington and B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **32**, 1703 (1987).
10. J. Barber, S. Morin, and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **446**, 125 (1998).
11. G. Jerkiewicz and A. Zolfaghari, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8454 (1996).
12. A. Zolfaghari, M. Chayer, and G. Jerkiewicz, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3034 (1997).
13. 12. S. Morin, H. Dumont and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 39 (1980).
14. A. Zolfaghari and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 177 (1999).
15. G. Jerkiewicz and A. Zolfaghari, in "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., PV 94-21, 31-43, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
16. F. T. Wagner and P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 141 (1983).
17. M. Michaelis and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **328**, 341 (1992).
18. D. M. Kolb, in "Structure of Electrified Interfaces", J. Lipkowski and P. N. Ross, Eds., 92-94, VCH, New York (1993).
19. J. Jiang and A. Kucernak, *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 559 (2000).
20. J. Clavilier, in "Interfacial Electrochemistry", A. Wieckowski, Ed., 231-248, Marcel Dekker, New York (1999).
21. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
22. J. H. Chun and K. H. Ra, *Applied Physics* (*The Korean Physical Society*), **11**, 408 (1998).
23. J. H. Chun, S. C. Cho, and K. C. Son, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **2**, 23 (1999).
24. J. H. Chun, K. H. Moon, and J. D. Cho, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 25 (2000).
25. J. H. Chun and K. H. Moon, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 109 (2000).
26. J. H. Chun and K. H. Ra, in "Hydrogen at Surfaces and Interfaces", G. Jerkiewicz, J. M. Feliu, and B. N. Popov, Eds., PV 2000-16, 159-173, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (2001).
27. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 72-73, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
28. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 311-312, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
29. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 89-93, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
30. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 293-303, VCH, New York (1993).
31. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 261-271, VCH, New York (1993).