



#### <u>이 학 석 사</u> 학 위 논 문



2014년 2월

부경대학교대학원

화 학 과

남 광 모

## 부경대학교대학원 화학과

남 광 모

## 2014년 2월



## <u>이 학 석 사</u> 학 위 논 문



#### 전기화학 임피던스 분광법을 이용한

#### 외부 헬름홀츠 평면의 포텐셜 측정

남 광 모

# 부경대학교대학원화학과 IG NA

유 약

지지전해질은 전기화학 반응에서 매우 중요한 물질이다. 대부분의 경우 지지전 해질은 전기이동효과(migration), 저항-전압 강하(ohmic drop), 외부 헬름홀츠면의 전위 값을 낮춰주는 역할을 한다. 이 값들은 반응속도와 열 역학적인 부분에 영 향을 끼친다. 특히 외부 헬름홀츠면의 전위값은 용매화된 이온의 전기적 중심 지 역에서의 전위 값으로 표현할 수 있다. 이 부분의 전위 값은 전기화학 반응에서 직접적으로 사용된다. 외부 헬름홀츠면의 전위값은 전기 이중층이 구성되는 환경 에 매우 민감하다. 예를 들어 외부 헬름홀츠면의 전위 값은 전극의 모양이나 전 극의 구성 물질 또는 지지 전해질의 농도의 변화에 따라 변화게 된다. 외부 헬름 홀츠면의 전위값은 전기화학 반응에 직접적으로 사용되므로 이 값을 예측하는 것 은 매우 중요하다. 그 중 우리는 지지 전해질의 농도 변화에 따라 변하는 외부 헬름홀츠면의 전위값을 측정하는 것에 초점을 맞출 것이다.

전기화학 셀(cell)은 음파 파쇄한 ITO(Indium Tin Oxide) 작업전극, 상대전극은 백 금 망, 그리고 실험실에서 직접 제작한 포화된 Ag/AgCl 기준전극으로 구성된다. 3차증류수에 산화-환원물질인 K₃Fe(CN)₀를 1mM 사용하고, 지지전해질은 KCl 10mM에서 2000mM까지 사용하였다. 실험의 측정은 실험실에서 제작된 푸리에

변환 전기화학 저항(Fureir Transform Electocehmical Impedance) 장치를 사용하였다. 포탠시오스탯은 함수발생기(function generator), 신호숫자화기(signal digitizer), 전기 화학 셀과 연결하였다. 모든 측정은 랩뷰 프로그램에 의해 자동적으로 실행되었 다.

얻어진 결과로부터 우리는 표준속도 상수 값을 계산할 수 있고, 이 값을 이용 해 푸럼킨 효과 식(Frumkin effect equation)으로부터 외부 헬름홀츠면의 전위 값을 측정할 수 있다. 이러한 방법을 통해 지지 전해질의 농도와 외부 헬름홀츠면의 전위값의 관계를 알 수 있다.



## Measuring the Potential of the Outer Helmholtz Plane Using Electrochemical Impedance Spectroscopy

Kwang Mo Nam

Department of Chemistry, the graduate School,

Pukyong National University

Abstract

The electrolyte is an essential substance for electrochemical reactions. In most cases, electrolyte reduces the migration effect, the ohmic drop, and the potential of outer Helmholtz plane(OHP). Each value affects chemical kinetics and thermodynamics. Especially, the potential of the OHP that represents the locus of the electrical centers of the charges is used in electrochemical reaction, directly. The potential of the OHP is very sensitive for the surrounded condition. For example, the potential of the OHP is changed by the shape and composition of the electrode and the concentration of the supporting electrolyte. Therefore it is very important to predict the OHP potential. Here, we would like to focus on measuring the potential of the OHP by changing concentration of the supporting electrolyte.

The electrochemical cell is configured by soaking the ITO electrode, a platinum gauze, and a home-made Ag/AgCl(in saturated KCl) electrode, which are used as a working, a counter, a reference electrodes, respectively. The solutions are prepared

by dissolving 1mM of K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> and from 10mM up to 2000mM of KCl in doubly distilled water. For FTEIS experiments, a home-made potentiostat is used to acquire high speed signals with high precision. The potentiostat is connected to a function generator, a signal digitizer, and the electrochemical cell. All the operations are automatically carried out by a Labview program. Electrochemical impedance data are calculated using Matlab.

From the results, we calculated standard rate constant(K<sup>0</sup>) values and fitted them to the Frumkin effect equation in order to evaluate the potential of the OHP. Finally, we correlated the potential of the OHP to the concentration of the supporting electrolyte.



#### Ⅱ. 이론적 배경

2.1.	임피던스 분광법12
2.2.	고속 임피던스 분광법13

## Ⅲ. 실험 방법 및 실험

시약 및 전극	약 및	3.1.
실험 장치	]험 장치	3.2.
실험 방법 및 자료 처리	]험 방티	3.3.

LUA

IV 결과 및 ·	논으
-----------	----

(	4.1.	기존 전압-전류법의 한계	9
5	4.2.	푸리에 변환 임피던스 분광법을 통한 자료 수집22	2
1	4.3.	농도에 따른 교환 속도 상수 값의 측정	7
	0		

감사의	글		37
-----	---	--	----

#### 그림 목록

그림 1-1 전극 전위를 조절 하여 용액 속의 산화-환원 종을 (a) 산화 (b) 환을 설명하는 에너지 모식도......2 그림1-3 (a) Helmholtz 모델 (b) Gouy-Chapman 모델 (c) Gouy-그림 1-4 전극 표면에서의 거리에 따른 전기 이중층 내의 전위 분포....10 그림 4-1 지지전해질의 농도에 따른 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>의 산화-환원 전압-전류 그림..... 그림 4-2 지지전해질의 농도에 따른 K3Fe(CN)6의 형식전위 에서의 임피던 스 spectra의 변화 (f: 1mHz~10KHz)......24 그림 4-5 전극전위와 형식전위(formal potential)차에 대한 전자전달 속도 그림 4-6 지지전해질 농도가 증가함에 따라 K<sub>app</sub><sup>0</sup>의 변화......30 

## I 서론

#### 1.1 전기화학 분석법

화학 현상을 연구하는 것은 화학 계에 에너지를 가해주어 이때의 변화 를 관찰하고 일정한 규칙을 찾아내는 것이다. 가해지는 에너지는 온도가 될 수 있고 압력이 될 수 있다. 하지만 이러한 에너지를 정교하게 조절하 여 화학시스템에 적용하기는 매우 어렵다. 그러나, 가해 주는 에너지를 전 압 내지 전류로 이용한다면 수 나노 단위까지 정교하게 조절할 수 있기 때문에 정밀한 과학적 현상을 연구할 수 있다. 그림 1-1 은 전극의 전자 에너지를 조절해서 산화-환원 반응이 일어나는 것을 나타낸다. 반응이 일 어나는 전극에 일정한 전위 또는 전류를 유지시키는 경우는 반드시 필요 로 하며 이런 실험 방법을 일정전위 실험 (potentiostatic experiment)과 일정 전류 (galvanostatic)실험 이라고 한다<sup>1,2,3</sup>. 이러한 기법을 통해서 전극/용액 계면에서 나타나는 전자의 이동 현상을 파악할 수 있고, 이로부터 동역학 적 및 열역학적인 변수의 안정성 등을 분석할 수 있다. 여러 가지 기법 중 Shain과 Nicholson에 의해 제안 된 전압-전류법(cyclic voltammetry, CV)<sup>4</sup> 이 일반적인 경우 사용되며, 실험 방법과 조건 등에 따라 전위계단법 (potential step), 전위펄스법(potential pulse), 일정속도 전위훑기 실험(linearsweep voltammetry), 전기량측정법(coulometry)등 다양한 실험 기법들이 사된 다.5-8 이에 우리는 연구하고자 하는 목적과 방향에 맡게 여러 가지 방법 중 실험 방법들을 선택하여 사용하게 된다. 이와 같이 전기화학 분석법은 화학 시스템에 전압 내지 전류를 가해주고 그로부터 신호를



얻는 모든 화학이라 정의할 수 있다. 그림 1-2 (a)는 기본적인 전기화학 반응의 모식도이며, 이것은 (b)와 같은 동등 회로로 나타내며, 우리가 분 석하고자 하는 전기화학 계를 복합 저항인 임피던스로 나타내면 이해하기 편한데 이것은 전자의 전달과 관련된 편극저항 (*R*<sub>p</sub>), 산화-환원 종의 확산 과 관련된 Warburg 저항 (*Z*<sub>w</sub>), 전해질의 저항 (*R*<sub>s</sub>)이 각각 직렬로 연결되어 있으며, *R*<sub>p</sub>와 *Z*<sub>w</sub>는 전기 이중층의 축전 성분 (*C*<sub>d</sub>)과 병렬로 연결되어 있다. 이것은 식 1-1과 같이 표현 될 수 있다

$$Z(\omega) = R_{S} + \frac{R_{P} + \lambda \omega^{-1/2}}{(C_{d}\lambda\omega^{1/2} + 1)^{2} + \omega^{2}C_{d}^{2}(R_{P} + \lambda\omega^{-1/2})^{2}} + i\frac{\omega C_{d}(R_{P} + \lambda\omega^{-1/2})^{2} + \lambda\omega^{-1/2}(C_{d}\lambda\omega^{1/2} + 1)}{(C_{d}\lambda\omega^{1/2} + 1)^{2} + \omega^{2}C_{d}^{2}(R_{P} + \lambda\omega^{-1/2})^{2}}$$

$$\stackrel{\text{A}}{\to} 1-1$$

이 때  $\lambda = \frac{k_{\rm f}}{\sqrt{D_{\rm O}}} + \frac{k_{\rm b}}{\sqrt{D_{\rm R}}}$  이고,  $k_{\rm f}$ 와  $k_{\rm b}$ 는 Ox + e  $\xleftarrow{k_{\rm f}}{k_{\rm b}}$  Red 의 정 반응

과 역 반응속도 상수이다. *D*<sub>0</sub>와 *D*<sub>R</sub>은 산화, 환원 종의 확산 계수, *ω* = 2*π*, *f*는 주파수이다. 임피던스는 주파수에 대한 함수이기 때문에 단순히 직류 를 이용하여 얻은 i-v 그래프로는 전기화학 계의 각 각의 구성요소들을 정 확하게 측정할 수 없다. 그렇기 때문에 임피던스 분광법을 이용해서 정확 한 전기화학 계를 묘사할 필요성이 있다.<sup>1.2.9.10.11</sup>



#### 1.2 전기 이중층

전도성이 우수한 전극에 전위를 가해주면 전극에 전하가 축적된다. 이 때 전극 계면에서는 화학적 계의 전기적 중성을 위해 같은 양의 상대 전 하가 배열된다.

o<sup>M</sup>=-o<sup>S</sup> 식 1-2 o는 전하 밀도 (charge density)를 나타내며 *M*은 전극 *S*는 용액을 나타낸다. 전극 전위를 조절하여 축적되는 전하 밀도를 조절할 수 있으며 전극의 전 하 밀도가 0으로도 조절 할 수 있다. 이 때의 전극 전위를 영전하 전위 (potential of zero charge)라 한다.<sup>1,2,3</sup> 전극의 전압이 영전하 전위가 아닐 때 에는 전극/용액의 계면에 전하 분리가 일어나며 계면에서 정전기적 인력 에 의해 두 종류의 전하는 강한 결합을 하게 된다. 외부의 다른 힘에 의 해 이런 결합이 약해질 수 있으며 정전기적 인력이 미치는 지역까지 상대 전하가 배열되게 된다. 전극에 축적된 전하와 전극/용액 계면에 축적된 상 대 전하는 서로 마주하는 층을 이루고 있어서 이 영역을 전기 이중층이라 한다. 전자의 전달은 전극 표면에서 용액에 분포되어 있는 산화-환원종으 로 전달 되기 때문에 이러한 전기 이중층의 구조는 전기화학 반응에서 중

#### 1.2.1 헬름홀츠 구조

전극과 용액 계면 사이의 전기 이중층 구조에 대해 Helmholtz<sup>12</sup>가 1879 년 처음 제안했다. Helmholtz는 용액에 담긴 전극에 전하가 하전되면 전극 표면에 용액 속에 있는 상대 전하가 전극에 수평 하게 정렬되어 있는 구 조를 제시하였다 그림 1-3 (a)

이 구조는 식 1-3 와 같이 축전기와 동일한 동등회로로 표현된다.

σ는 전하밀도, ε는 상대 유전율, ε<sub>0</sub>는 진공 유전율 V는 전극에서 상대 전하 까지의 전압강하, d는 전극에서 상대 전하까지의 거리를 나타낸다. 처음으 로 전극/용액 계면의 모델을 제시하였지만 축전 용량이 상대 유전율과 거 리에만 영향을 받는다는 가정이기 때문에 실제의 실험 결과와 일치하지 않는다.

#### 1.2.2 구이-차프만 구조

Gouy<sup>13</sup>와 Chapman<sup>14</sup>은 각기 1910년과 1913년에 용액 속에 전하의 분포 는 그림 1-3(b) 와 같다고 제안하였다. 상대 전하가 전극에 수평 하게 정 렬되어 있지 않고 점진적으로 분포되어 있는 분산된 전기 이중층(diffuse double layer)구조로 제안하였다. 전극에 걸린 전위 값과 용액 속의 전하 분 포의 관계를 정량적 이론을 확립하였는데 이 이론에 따르면 전기 이중층 의 축전용량은 식 1-4 와 같게 된다.

C<sub>d</sub>는 전기 이중층의 캐패시턴스 R은 기체 상수, T는 절대 온도, F는 패러데이 상수, c는 상대 유전율 c<sub>0</sub>는 진공 유전율을 나타낸다. c는 산화-환워

종의 농도를 나타내며 <sub>0</sub>는 외부 헬름홀츠면의 전위값에서 용액 전위 값 의 차이 값이다.

식 1-4에 따르면 cosh(x)의 크기 x가 0일 때 최소값 1을 가지며 x의 절 대 값에 따라 급격히 증가하는 값을 나타나는 것을 알 수 있다. 즉 파이 ( ∂) 의 값이 0이 아닐 때 파이( ∂)에 따라 급격히 증가하는 캐패시턴스를 예측할 수 있는데 이것은 실제 예상과는 다른 모습을 나타낸다.

## 1.2.3 스턴 구조

Stern 은 1924년 Helmholtz 와 Gouy-Chapman 모델을 종합한 Gouy-Chapman-Stern<sup>15</sup> 모형을 제안하였다. 그림 1-3(c)

전국 전위가 음의 값을 갖는 경우 전국 표면에는 과량의 음전하가 존재하 게 되고 용액 쪽에는 상대적으로 많은 양이온이 존재하게 된다. 하지만 양이온은 전국 표면에만 존재하는 것이 아니라 열 운동에 의해 전국에서 어떠한 거리에 존재하게 되는데 이 때 양이온은 수화되어 있기 때문에 전 국에 가장 가깝게 접근한다 하더라도 용매 두 분자 거리만큼 떨어져 존재 하게 된다. 또한 전국 표면에는 많은 용매 분자들이 수평적으로 흡착되어 있는데, 이때 전국에서 흡착하고 있는 용매 분자 바깥 면을 내부 헬름홀 츠면(inner Helmholtz plane, IHP)이라 하며 전국에 가장 가깝게 접근되어 있 는 산화-환원 종까지의 거리를 외부 헬름홀츠 평면(outer Helmholtz plane, OHP) 라 하며 IHP와 OHP 를 합쳐 조밀 이중층(Helmholtz layer, stern layer, 또는 compact layer)라 한다<sup>1,2,3,15</sup>. 확산층 내에 전위 분포는 푸아송 식 (Poisson equation)을 따르며<sup>16,17</sup> 식 1-5와 같다.

$$\tanh\left\{\frac{ze\phi[\xi]}{4kT}\right\} = -\tanh\left(\frac{ze\phi_0}{4kT}\right)e^{-k\xi}$$

여기서 z는 이온의 전하 e는 단위 전하량 T는 절대온도, ζ = 1/κ k = 볼츠만 상수 <sub>0</sub>는 용액 전위에서 OHP면 전위값의 차이이며 κ는 식 1-6 나타내 어진다.

κ = 
$$(\frac{2n^0z^2e^2}{\epsilon\epsilon_0kT})^{1/2}$$
식 1-6  
((5) 는 0가 충분히 작을때 식 1-7로 나타내어 진다  
 $\phi(\xi) = -\phi_0 e^{-\kappa\xi}$ 식1-7

그림 1-4 는 전지 이중층 내의 전위 분포를 나타내고 있다. 전극에 전위 를 가해주면 실제 산화-환원종에 영향을 주는 전위 값은 <sup>MS</sup> = E - E<sub>OHP</sub> 로 나타낼 수 있다. 여기서 E는 전극전위 값이며 E<sub>OHP</sub>는 OHP층에서의 전위값이다<sup>18</sup>. 하지만 대다수의 전기화학 실험에서 과량의 지지 전해 질이 내에서 실험을 하기 때문에 <sub>OHP</sub> ≈ 0 로 가정할 수 있으며 산화-환원종이 실제로 받아들이는 전위 값은 <sup>M,S</sup> = E - E<sub>sol</sub> 다시 나타낼 수 있 다.<sup>19</sup> 확산층의 두께는 용액안의 이온세기에 따라 결정되는데 이온세기가 커지면 확산 층의 두께는 감소하고 이온세기가 작아지면 확산 층의 두께 가 증가하는 것을 알 수 있다.<sup>1,2</sup> 또한 diffuse layer의 거리에 따라 용액 전 위 값과 OHP 전위 값이 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이것은 실제 우리 가 가해준 전위 값이 이온 세기 즉 전해질 농도에 따라 바뀌게 된다.





#### 1.3 전기 이중층의 측정

전극/용액 계면의 전위 값은 주위의 환경에 의해 바뀌게 된다. 하지만 전극/액체 계면 특성을 조사하여야 하기 때문에 제한적인 방법을 통해서 계면전위 값을 측정해 왔다. 그중 한 방법은 모세관 현상을 이용한 계면 전위값 측정이 있다. 모세관 현상은 표면장력에 의해 일어나기 때문에 전 극의 전위에 따라 계면의 위치가 바뀌게 된다. 유리관 속에 존재하는 수 은은 기준전극 사이에 가해 주는 전압에 따라 조절되므로 수은 전극의 전 위 값에 따른 수은 기둥의 위치 변화를 알 수 있게 된다. 이 위치는 수은 표면장력 크기와 비례하기 때문에 모세관 전위-장력계(capillary 의 electrometer)를 이용하면<sup>1,2,3,20,21</sup> 계면의 전위값에 따라 측정할 수 있게 된 다. 하지만 이것은 표면장력을 이용하기 때문에 액체 금속이 아닌 일반적 인 고체 금속에 사용하기는 어렵다. 이러한 이유로 최근 계면의 전위를 프로브 물질을 이용해서 직접 측정하는 방법이 개발 되었다. 기본적 삼 전극 전기화학 실험에서 프로브 전극을 포함한 시스템이다. 프로브 전극 은 금 전극을 비절연체로 코팅시켜 수 나노 미터만 드러나게 제작하며 압 도계 (piezometer)에 의해 거리가 조절되게 된다.<sup>22,23,24</sup> 이 방법은 전극 표 면에 따라 계면 전위값을 직접적으로 측정한다는 장점이 있지만 좁은 지 역만을 주사할 수 있기 때문에 전극의 모양이 다공성(mezophorous) 혹은 전기화학적 면역분석법(electrochemical immunoassay), 자가 조립법(self assembly)법<sup>25-30</sup> 으로 수정된 전극(modified electrode)의 분석에 옳지 않은 결과를 나타낸다.

## Ⅱ. 이론적 배경

#### 2.1 임피던스 분광법

앞서 설명한 이유로 전국/용액 계면의 OHP 전위값을 아는 것은 중요하 다. 기존의 방법이 가진 문제점을 우리는 임피던스 분광법으로 해결하려 고 하며 이에 앞서 간단한 설명을 하려고 한다.

전자의 흐름을 방해하는 것을 저항이라 하는데 전극에서 산화-환원 종 으로 이동할 때 발생하는 저항 이외에도 전극표면에 생성된 전기 이중층 (EDL)에 의해서도 저항이 발생되게 된다. 이때 전기 이중층에 의해 발생 된 저항은 주파수에 의해서 변하게 되므로 이를 분석하기 위해서는 임피 던스 분광법이 사용된다. 가장 널리 알려진 방법은 주파수 반응 분석법 (frequency response analysis, FRA)<sup>31-33</sup> 법으로 일정한 직류 전압이 전기화학 시스템에 가해지는 데 이때 작은 교류 전압을 각각의 주파수마다 더하여 여기서 얻어지는 교류 전류를 측정하는 것이다. 간단한 옴의 법칙을 이용 하면 가해 주는 저항의 크기(amplitude)와 위상(phase)의 차이를 계산할 수 있다. 보통 100 kHz부터 0.01 mHz까지의 주파수를 측정한다. 고 주파수부 터 저 주파 영역까지 측정하는데 이 방법의 가장 큰 단점은 측정 시간이 길어지기 때문에 전기화학 반응에 의해 계면의 상태가 변화될 수 있다는 것이다. 이러한 단점을 극복하기 위해 FRA의 발전된 형태인 동적 임피던 스 분광법 (dynamic impedance analysis) 개발되었다. 하나의 주파수가 아닌 여러 주파수가 섞여 있는 주파수 패킷(packet)을 보낸 후 얻어진 신호를 측 정하여 푸리에 변환 (Fourier transform)하여 각각의 주파수로 구분하는 방법 이다.<sup>34-37</sup> 이 방법은 주파수 패킷을 가해주기 때문에 기존의 FRA 방법보 단 2~3배 빠른 분석이 가능하지만 여전히 실험 중 계면의 상태변화가 일 어나게 된다.

## 2.2 고속 임피던스 분광법

이러한 문제점을 보완하기 위해서 동일한 위상과 동일한 진폭을 가진 모든 주파수 성분을 한 번에 전기 화학계에 가해준 후 얻어진 신호를 분석하면 우리는 빠른 시간 안에 모든 주파수 영역에서의 임피던스 값을 구할 수 있다. 이 때 모든 동일한 위상과 진폭을 가지는 모든 주파수의 함수를 Dirac  $\delta$  함수[  $f(t=0) = \infty$ ,  $f(t \neq 0) = 0$  ]라 하는데 전기화학 시스템에 적용할 수 있는 전자 장치는 매우 높은 전위가 적용되어야 하므로 합리적이지 않게 된다. 그렇기 때문에 우리는 대체적인 방법을 사용하여야 한다. 전기화학 시스템에 가해지는 전압과 전류 그리고 임피던스는 함수의 선형성(linearity)이 존재하기 때문에 어떤 전위함수 f(t) 가 가해지면 전류는 i(t) = f(v(t)) 가 적용된다. 이것의 미분 형태와 적분 형태도 동일한 선형성을 지녀야 하기 때문에 가해지는 전기 신호가 미분 또는 적분한 형태이면, 측정되는 신호도 미분 또는 적분 형태로 나타난다.<sup>38</sup> 즉 디락 함수의 적분 형태인 계단 함수u(t)를 가해주고 발생된 전류를 미분하게 되면 디락 함수를 적용시킨 것과 동일한 형태의 신호가 나타나게 된다. 단 계단 함수의 전압 변화가 커지면 선형 시스템에 오차가 발생하기 때문에 전압의 변화를 작게 하여야 한다. 이러한 이유는 bultervolmer 식에서 잘 나타난다. 식 2-3

$$i = i^{0} \left( e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} - e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \right)$$

여기서 i<sup>0</sup>는 교환 전류, a는 전달 상수 (transfer coefficient), n은 반응에 참여하는 전자의수, R은 기체 상수, T는 온도, F는 패러데이 상수, η는 시스템에 적용되는 과전위다. 계단 전압을 작게 가해주게 되면 식 2-3 은

$$i = i^{0} \left( e^{-\frac{\alpha nF}{RT}} \eta - e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}} \eta \right) \cong -\frac{i^{0}F}{RT} \eta$$
 식 2-4  
식2-4 와 같이 나타날 수 있다.  
계단 전압 함수인  $v(t) = \Delta V \cdot U(t)$  가하면 전류는 식 2-5처럼 나타날 수  
있다.<sup>39</sup>  
$$i(t) = U(t) \left[ \frac{\Delta V}{R_{s}} e^{-\frac{R_{p}+R_{s}}{R_{p}R_{s}C_{d}}t} + \frac{\Delta V}{R_{p+}R_{s}} (1-e^{-\frac{R_{p}+R_{s}}{R_{p}R_{s}C_{d}}t}) \right]$$
식 2-5

#### 2.3 편극 저항(Rp)으로부터 OHP 전위값 측정

ALAIN

계단 함수의 전압으로부터 구해진 여러 주파수의 임피던스 값은 옴의 법칙을 이용해 알 수 있다. 이렇게 구해진 임피던스 값은 Zsimp 혹은 matlab 등의 프로그램을 통해 편극저항, 용액저항, 물질 확산 저항, 전기 이중층의 캐패시턴스 값으로 나타내어 진다. 전해질의 농도가 낮을 때에 는 산화-환원 종의 확산(diffusion) 효과 이 외에도 마이그레이션(migration) 효과도 함께 관찰 되어 지기 때문에 오로지 우리는 반응속도와 연관이 있 는 전자전달 저항(편극 저항)에만 관심을 가지게 된다. 측정된 편극저항은 식 2-6과 관련된다.

$$k_f = \frac{RT}{n^2 F^2 R_P A C_0^*} \frac{1 + e^{-\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})}}{D_0^{1/2} / D_R^{1/2}}$$
<sup>(4)2-6</sup>

여기서 n은 산화-환원종의 전자전달 개수, F는 패러데이 상수, R<sub>p</sub>는 편극 저항, A는 작업전극의 유효면적, C<sup>\*</sup>는 산화 종의 벌크 용액에서의 농도, R 는 기체 상수 T는 절대 온다 D<sub>0</sub> 는 산화 종의 확산계수 D<sub>R</sub> 은 환원종의 확산계수 이며 E<sub>1/2</sub> 는 반파 전위에 해당한다. 편극 저항은 실험값으로부터 얻어 질 수 있으며 n, F, R, T, A, C<sup>\*</sup>e 모두 상 수 값이며 산화종과 환원종의 확산 계수는 거의 차이가 나지 않기 때문에 1로 생각해도 무방하다. 그러면 정 반응속도 상수는 가해주는 전위에 대 한 함수로 나타낼 수 있으며 표준속도 상수 식은 식 2-7과같이 나타나므 로<sup>1,2,3</sup>

$$k_f = k^0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})}$$
   
4 2-7

 $k_{f}$ 는 정 반 속도 상수이며  $k^{0}$ 는 표준 속도 상수 값이다. 우리가 가해준 전 위값이 반파 전위값과 같아질 때 표준 속도 상수 값이 나타나는 것을 알 수 있다. 이때 구해진  $k^{0}$ 값은 실제의 Fe(CN) $_{6}^{3}$ 의 속도상수 값이 아닌 겉보 기 전자전달 속도 상수(apparent electron transfer rates constant,  $K_{app}^{0}$ )이다. 이 값은 주위의 환경에 따라 변화게 되는데 우리는 이런 변화하는 속도 상수 값이 아닌 실제의 속도상수 값을 구하기 원한다. 전해질 농도와 OHP 전 위의 관계식은 Frumkin correction equation으로 나타낼 수 있다. 이것은 식 2-8로 표현된다.<sup>40</sup>

 $= k_{truc}^0$ 

 $(\alpha - z)F \phi_{OHP}$ 

식2-8

전해질 농도에 따라서 *OHP* 가 바뀌게 되고 *OHP* 에 따라  $k_{app}^{0}$  변화게 되 므로 전해질 농도에 의해서 *OHP* 가 변화 하는 것을 관찰할 수 있다. 전 해질의 농도가 포화된 상태일 때 표준 속도 상수 값을  $k_{true}^{0}$ 인 실제의 표 준속도 상수 값으로 볼 수 있다.

## Ⅲ 실험 방법 및 실험 장치

#### 3.1 시약 및 전극

Indium tin oxide(ITO) glass는 면 저항 45 Ω 제품을 사용하였고 potassium ferricyanide K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>는 Aldrich 사의 순도 99%+ 사용하였다 그리고 potassium chloride (KCl)은 Samchun Chemical 의 순도 99% 사용하였다. Nitrogen gas (N<sub>2</sub>) 는 하나 가스 사의 순도 99.99%를 사용하였다. 실험에 사용된 전해질은 KCl 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1250, 1500, 2000mM을 만들었으며 산화-환원 종으로는 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 를 1mM 제조하였다. 모든 용질은 비 저항값 이 18MΩ으로 탈 이온화 시킨 3차 증류수에 용해 시켰으며, 용액 안에 산소를 제거하기 위 해 질소 가스로 30분간 포화 시켰다.

사용된 작업 전국은 지름 5.0 mm (표면적 = 0.0625 cm<sup>2</sup>)의 ITO disk 전국을 아세톤 용액에서 5분간 음파 파쇄 (sonication) 한 후 증류수로 음 파 파쇄 5분간 하였다. 그 후 질소 기체로 ITO전국을 건조했다. 기준전국 은 실험실에서 제작한 Ag/AgCl (sat'd KCl) 전국을 사용하였으며, 상대전국 은 백금 거즈를 사용하였다.

#### 3.2 실험 장치

고속 임피던스 분광법의 모식도는 실험실에서 제작한 고속의 일정전위 기(potentiostat)가 작업전극, 기준전극, 상대전극을 연결되며 전기화학 셀과 연결되어 있다. 계단 전압 공급원으로는 National Instruments 사의 NI PXI-5412 Arbitrary Waveform Generator를 사용하였다. 전기 화학 셀에 가해준 전 압과 얻어진 전류는 National Instruments 사의 NI PxI-5911 장치로 24 비트 (bit)의 분해능 (resolution)을 가지며 표본 측정 속도는 50 k samples/s로 저 장되었다.

#### 3.3 실험 방법 및 자료 처리

전기화학 셀에 연결된 NI PXI-5412 Arbitrary Waveform Generator를 이용하 여 각각의 실험 조건에 맞는 전위의 범위와 주사 속도를 설정하여 연속적 계단 함수를 가하였다. (표3-1) 모든 작동은 이전에 발표된 알고리즘에 따 라 National Instruments 사의 Labview ® 프로그램으로 자동적으로 실행된다. 언어진 전압과 전류는 컴퓨터에 저장되며 The MathWorks 사의 Matlab ®를 통해 모든 범위의 전위에서 임피던스를 계산하였다. 간단하게 설명하면 시간에 따라 저장된 전류와 전압 값을 미분을 한 후 푸리에 변환을 하면 전압과 전류는 주파수에 대한 함수로 나타날 수 있다. 이것을 옴의 법칙 으로 이용해 주파수에 대한 임피던스로 나타낼 수 있다.

## Ⅳ. 결과 및 논의

## 4.1 기존 전압-전류법의 한계

)NA/ 우리는 지지 전해질 농도에 따라 변하는 OHP의 전위값을 찾기 위해, 우리는 첫 번째로 다양한 지지 전해질 농도 (10mM에서 2000mM 까지) 에서 프로브 물질로 사용한 K3Fe(CN)6의 겉보기 전자전달 속도 상수 (apparent electron transfer rates constant,  $K_{app}^{0}$ ) 값을 구하여야 한다. 프로브 분 자에 실질적으로 가해지는 패러데이 과정의 전위 값은 E-ØOHP 이다. 이 계 면에서의 전위 차이 값은 Kam<sup>0</sup>에 의해 전자전달 속도로 나타난다. 전압-전류 측정법 (voltammetric method)에 의해 관찰되는 i-E 그래프에 모든 효 과가 반영되어 있으며 Kapp<sup>0</sup> 이외의 다른 동역학적 매개변수에도 영향을 받게 된다. 이러한 현상은 농도가 낮아질 때 명백하게 볼 수 있다. 예를 들어, 지지 전해질의 농도가 낮아지면 용액 저항은 높아지게 되는데 V=IR 옴의 법칙에서 알 수 있듯이 저항 전압 강하 값이 증가하게 된다. 게다가 산화-환원 종의 이동 효과(migration effect)는 일반적으로 지지 전해질의 농 도가 높을때에는 무시되지만, 지지 전해질의 농도가 낮을때에는 산화-환 원 이동 효과가 전압, 전류 값에 고려된다. 이러한 모든 효과는 실제와는 다른 *i-E* 그래프가 나타나게 된다.

따라서 지지 전해질의 농도가 변화할 때 전압 강하와 물질 이동 (migration effect)에 의해 간섭된 전압-전류 그래프가 나타나기 때문에 이것 을 이용해서는  $k_{app}^{0}$  값을 찾아내는 것은 곤란하다. 결국 이렇게 측정된  $k_{app}^{0}$  값을 가지고 프럼킨 보정 방정식에 적용하는 것은 합리적인 방법이 아니다.







 $2 \ 1$ 

#### 4.2 푸리에 변환 임피던스 분광법을 통한 자료 수집

푸리에 변환 임피던스 분광법(FTEIS)은 전기화학 반응에서 혼합되어 있 는 복잡한 전기화학적 문제를 해결하는 방법으로 유용하게 사용된다. 이 것은 이미 이전 연구에서 자세하게 나와 있다.<sup>10,41,42</sup> 이러한 접근은 본 연 구에서도 똑같이 적용할 수 있으며 다른 지지전해질 농도에서 다른 효과 를 제외한 오직 전자전달 과정만을 적용한 K<sub>app</sub> 를 구할 수 있다.

FTEIS 법으로 전위를 주사(scanning)하는 전위영역에서 산화-환원 물 질인 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>의 임피던스 값들이 측정한다. 그림 4-2 는 다른 지지 전 해질 농도의 E<sup>0</sup>의 전위에서 관찰된 임피던스 스펙트럼을 나타내었다. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>의 환원 전위에서의 임피던스 구성 성분들은 패러데이, 비패러데 이 반응을 통해 랜들 동등 회로로 표현된다. 이 과정들을 통해 R<sub>p</sub>, Z<sub>w</sub>, R<sub>s</sub>, 값이 얻어진다.

그림4-2 는 지지 전해질 농도에 따라 변하는 용액 저항값과 물질 이동 을 나타낸다. 여기서 *R*,는 용액 전도도와 관련되며, 1/(지지 전해질 농도) 에 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 지지 전해질 농도가 작아 질수록 용액 과전압이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 결과적으로 *i*-*E* 그래프의 모양이 변화게 된다.

그림 4-3의 Y<sup>0</sup>값은 물질 확산 임피던스 (Z<sub>w</sub>)의 역수 값이다. 물질의 이 동이 오직 물질 확산에 의해서만 제한되는 경우, 종 모양의 그래프는 반 파 폭이 94mv/n으로 명확하게 나타내어야 한다<sup>43</sup>. 그러나 물질 이동이, 마이그레이션 및 확산이 포함하면 이 모양은 왜곡된다. 그림 4-4의 모양 에서는 지지 전해질의 농도가 낮은 영역에서는 94mV 보다 넓게 벌어지 는 것을 볼 수 있다. 이것은 물질의 이동이 확산만이 아닌 마이그레이션 을 포함한다는 것을 의미한다. 이러한 농도에 따라 각각의 종 모양의 곡 석은 넓히거나 좁혀 산화-환원종의 과전압을 나타낸다. 과전압 생산물은 가해진 전위와  $k_{app}^{0}$ 는 *i-E* 그래프에서 계산된  $k_{app}^{0}$ 의 변화를 보정하면 구할 수 있다.





던스 spectra의 변화 (f: 1mHz~10KHz)





#### 4.3 농도에 따른 교환 속도 상수 값의 측정

동일한 산화-환원 종 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>를 이용해 임피던스를 비교해 보았다. 전해질의 농도가 증가할수록 그림 4-2에서 반원이 왼쪽으로 이동하는 것 을 볼 수 있으며 반원의 크기 또한 작아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 전 해질 농도가 증가할수록 전자전달 저항 및 용액 저항이 감소되는 예측에 부합한다. 또한 전해질 농도가 100mM 이상 일 때에는 반원의 크기가 거 의 보이지 않았는데 이것을 토대로 높은 농도의 전해질일 때 가역적인 산 화-환원 물질인 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>경우 물질의 확산저항이 전체 저항의 더 큰 영 향을 준다는 것을 알 수 있다. 이러한 임피던스 결과를 바탕으로 그림 1-3의 동등 회로를 이용하여 각각의 구성 요소들로 추출할 수 있으며 우리 는 반응속도 상수 값에 관심이 있기 때문에 전자전달 저항인 *R<sub>p</sub>* 에 관심 이 있다. 그림 4-5 는 농도에 따른 *R<sub>p</sub>* 값으로부터 식 2-6 이용해 계산한 정반응 속도 상수 값을 나타내였다. 그림 4-2의 Nyquist plot 데이터에서 보였듯이 *R<sub>p</sub>*는 농도가 증가 함에 따라 감소되는 전자전달 저항값을 관찰 할 수 있다.

앞서 설명한 방법을 통해  $R_p$  값은 전위에 대한 함수라는 것을 알고 있 다. 정 반응속도 상수 값을 알 수 있으며 이것을 바탕으로 식 2-7을 이용 해  $k^{0}$  값을 얻을 수 있었다. 이때 얻어진  $k_{app}^{0}$  값은 프럼킨 보정 식에 의해 *OHP* 전위와 선형 관계가 있다는 것은 익히 알고 있다. 이것을 바탕으로 농도에 따른 *OHP* 전위 값을 구할 수 있었다. 그림 4-5는 농도에 따른  $k_{app}^{0}$  값을 나타내었다. 낮은 농도에서 전해질의 농도가 증가할 경우 반응 속도상수 값 증가 함을 알 수 있다. 또한 그림 4-6에 농도에 관한 *OHP* 전위값을 확인하면 500mM 부근에서 계면 전위값이 0이 되는 것을 볼 수 있었다. 농도가 500mM 이상일 때 에는 속도 상수 값이 낮아지거나 *OHP* 전위 값이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 높은 전해질 농도에서는 이온세기의 증가가 전자전달 반응을 방해 한다고 예상 할 수 있다.





그림 4-5 전극전위와 형식전위(formal potential)차에 대한 전자전달 속도 변화의 지지 전해질 농도 의존성





## V. 결론

계면 전위를 정확하게 제어하고 측정하는 것은 매우 중요하다. 전기화 학의 정확한 표현은 지지 전해질의 농도에 따라 변화하는 외부 헬름홀츠 면의 전위값을 정확하게 측정하는 것에서부터 시작한다. 농도가 충분히 높을 경우에는 그다지 중요하지 않지만 낮은 농도 일 때는 중요한 매개변 수가 될 수 있다. 전압-전류 관계를 이용한 전통적인 방법을 통해서는 매 우 낮은 지지 전해질 농도에서는 정확한 외부 헬름홀츠면의 전위값을 측 정할 수가 없었다. 그렇기 때문에 우리는 푸리에 변환 전기화학 임피던스 분광법(FTEIS)과 산화-환원 프로브를 사용하여 외부 헬름홀츠 면에서의 전위차를 측정하기 위한 쉬운 방법을 제시했다. FTEIS법은 패러데이 반응 과 비 패러데이 반응에서의 전자전달 과정을 독립적으로 측정할 수 있으 며 이러한 방법을 통해 보다 쉽게 전국/용액 계면에서의 전위차이 값을 측정할 수 있었다.

## VI 참고 문헌

- [1] 백운기.; 박수문. 전기화학-계면과 전극과정의 과학 기술. 청문각.
   2001, 175-190.
- [2] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*. Wiley & Sons. 2001, Chapter 5.
- [3] 오승모. 전기화학. 자유아카데미. 2010, 42-83.
- [4] R. S. Nicholson; I. Shain. Anal Chem. 1964, 36, 706.
- [5] I. M. Kolthoff,; J. J. Lngane. *Polarography 2<sup>nd</sup> ed*, Wiley interscience 1942, Chapter 17
- [6] P. Delahay. New Instrumental Methods in electrochemistry, Wiley-Interscience. 1954, Chapter 3
- [7] L. Meites Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, 1963, 4-43
- [8] A. J. Bard.; H. Lund Eds,; Marcel Dekker.\*
- [9] Amirudin, A.; Thierry, D. Elsevier. 1995. 1-28\*
- [10] B.Y. Chang.; S.Y. Hong.; J. S. Yoo.; S.M. Park, J. Phys.Chem. B. 2006, 110, 19386.
- [11] B.Y. Chang; S.M. Park. Annu. Rev. Anal. Chem: 2010, 3,207-229.
- [12] H. L. F. von Helmholtz, Ann physic, 1879 7, 337

- [13] G. Gouy, compt. Rend., 1910, 149, 654
- [14] D. L. Chapman, Phil. Mag., 1913, 25, 475
- [15] O. Stern, Z. Elektrochem., 1924, 30, 508
- [16] S. Tomasz.; L. Peter.; L. Andrzej J. Phys. Chem. B 2003, 107, 2443-2452.
- [17] G. H. Jonker,; H. R.Kruyt. Discuss. Faraday Soc. 1954, 18, 180-228.
- [18] D. C. Grahame Chem. Rev. 1947, 41 (3), 441-501
- [19] J. O. M. Bockris.; A. K. N. Reddy.; M. E. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry 2A:Fundamentals of Electrodics*. Plenum Publishers. 2000, Vol. 2A.
- [20] E. Gileadi. Electrode Kinetics for chemists, Cheical Engineers, and Material Scientists. VCH Publishers. 1993, 245
- [21] R. S. Perkins.; T. N. Andersen. modern Aspects of Electrochemistry, 1969. No. 5
- [22] C. Hurth.; C. Li.; A. J. Bard. J. Phys. Chem. C 2007, 111 (12), 4620-4627
- [23] Y. H. Yoon.; D. H. Woo.; T. Shin.; T. D. Chung.; H. Kang, J. Phys. Chem. C 2011, 115 (35), 17384-17391
- [24] C. Baier.; U. Stimming. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5542 5544.
- [25] P. A. Nelson.; J. M. Elliott.; G. S. Attard.; J. R. Owen. *Chem. Mater.* 2002, 14, 524-529.

- [26] J. H. Jang.; S. G. Han.; T. G. Hyeon.; S. M. Oh. J. Power Sources.
   2003, 123(1), 79-85.
- [27] V. Dharuman.; B. Y. Chang.; S. M. Park.; J. H. Hahn. *Biosens. Bioelectron.* 2010, 25(9), 2129-34.
- [28] J. Y. Park.; Y. S. Lee.; B. Y. Chang.; B. H. Kim.; S. M. Jeon; S. M. Park Anal. Chem. 2010, 82(19), 8342-8348.
- [29] Gomes.; J. A. S. Wellington.; D. M. Araujo.; A J. F. Carvalho.; S. P.
   Campana-Filho.; F. Huguenin J. Phys. Chem. C 2013, 117(33), 16774-16782.
- [30] H. Hillebrandt.; M. Tanaka, J. Phys. Chem. B. 2001, 105(19), 4270-4276.
- [31] S. M. Park.; B. J. Johnson J. Electrochem Soc. 1996, 143, 3895.
- [32] S. M. Park..; B. J. Johnson J. Electrochem Soc. 1996, 143, 1269.
- [33] C. Gabrelli Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis. Schlumberger Instrument, **1984**.
- [34] J. Hazi.; D. M. Elton.; W. A. Czerwinski.; J. k. Schinewe.; V. A. Vincente-Beckett.; A. M. J. Bond Electroanal. Chem. 1997, 437, 1.
- [35] S. C. Creason.; D. E. Smith. J. Electroanal Chem. 1972, 36, 1.

- [36] S. C. Creason.; D. E. Smith. Anal Chem. 1973, 47, 2401.
- [37] D. E. Smith. Anal. Chem. 1976, 48, 221A, 517A.
- [38] R. A. Gabel.; R. A. Roberts. Signal and Linear Systems. Wiley & Sons.2001, Chapter 5.
- [39] B. Y. Chang.; S. M. Park Anal Chem. 2006, 78(4), 1052-1060.
- [40] B. E. Conway, *Theory and priciples of Electrode Processes*, Ronald , 1965, Chaps.4 and 5.
- [41] B. Y. Chang.; S. M. Park Anal Chem. 2007, 79(13), 4892-4899
- [42] B. Y. Chang.; E. S. Ahn.; S. M. Park. J. Phys. Chem. C. 2008, 112(43), 16902-16909
- [43] B. Y. Chang.; H. J. Lee.; S. M. Lee. *Electroanalysis*. 2011, 23(9), 2070-2078

## 감사의 글

2년 동안의 대학원 생활의 결실로 이 논문이 나왔습니다. 저에게 잊지 못할 기억입니다. 많은 분의 도움으로 작은 결실을 이루었기에 지면상으 로나마 감사의 인사를 드립니다.

전기화학에 아무런 지식이 없던 저를 제자로 받아주시고 전기화학이란 무엇인지를 가르쳐 주신 저의 지도교수님 장병용 교수님께 감사의 인사를 드립니다. 여러 학회장을 오고 갈 때 연구주제 이외에도 다양한 사회주제 에 관해 이야기 나누고, 그뿐만 아니라 항상 실험실에 들어오셔서 불편한 점 없는지 물어보며 언제나 학생의 눈으로 생각하는 것을 보고 교수님은 스승과 제자가 이전에 본받고 싶은 분이었습니다. 부족한 제 논문을 심사 해 주시고 따뜻한 격려와 충고를 아끼지 않으신 김돈 교수님과 김영일 교 수님께 진심으로 감사의 인사를 전합니다.

밤늦게 연락해도 언제나 밝게 받아주시고 아낌없이 조언을 해주신 고영 훈 형에게 감사의 인사를 드립니다. 연구하는 자세가 안 되어 있다고 항 상 꾸짖어 주시고 질책해주신 이명순 박사님에게도 감사의 인사를 드립니 다.

끝으로 지금까지 곁에서 변함없이 사랑과 믿음을 주신 사랑하는 우리 가족 할머니, 아버지, 어머니와 동생 옥주, 정모, 그리고 지쳐있을 때마다 곁에서 위로해준 많은 형, 친구, 동생들과 대학원의 선배님, 후배님들에게 도 감사의 인사를 드립니다.