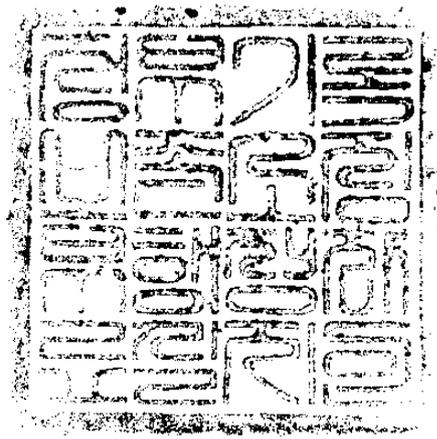


펄스 전해법에 의한 금속재료의 피복기술
개선에 대한 연구(Ⅲ)

A Study on the Improvement of the Coating Technology of
Metal by the Pulse Current Electroplating Method(Ⅲ)

연구기관
한국과학기술원



과학기술처

412-
429
0.3

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀 하

본 보고서를 "펄스 전해법에 의한 금속 재료의 피복 기술 개선에 대한 연구(III)" 의 최종 보고서로 제출합니다.

1990 년 5 월

연구기관명 : 한국과학기술원
총괄연구책임자 : 변 수 일 (재료공학과 교수)
연구원 : 임 찬 (재료공학과 박사과정)
김 창 하 (재료공학과 박사과정)

요 약 문

I. 제 목

펄스 전해법에 의한 금속 재료의 피복 기술 개선에 대한 연구 (III)

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

본 연구는 펄스 전해법을 이용하여 전착된 팔라듐 도금층의 전기 화학적 특성을 AC 임피던스 측정을 통하여 조사하였다.

팔라듐은 백금, 금등과 같은 귀금속으로서 부식이 잘 일어나지 않으므로, 기존에 점점 재료로 사용되고 있는 금, 또는 전기 화학 반응을 일으키기 위한 촉매로 사용되고 있는 백금등을 대체할 유망한 재료 [1 - 4] 로 알려져 있다. 또한, 최근에는 팔라듐 전극을 이용하여 중수내에서 전기 화학 반응을 일으켜 에너지원으로 이용하려는 연구 [5, 6] 가 진행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 펄스 전해법에 의하여 전기 화학적으로 전착된 팔라듐 도금층을 전극으로 하여 음극 전위와 양극 전위를 가한 후 AC voltage 를 가하여 팔라듐 전극 표면에서 일어나는 전기 화학 반응과 팔라듐 전극의 부동태화 과정을 연구하였다.

본 연구 결과는 팔라듐 전극 표면에서 일어나는 전기 화학 반응과 전극 표면 상태 변화에 관한 기본적인 정보를 제공함으로써 백금을 대체할 촉

매재료 개발에 기여할 수 있을 것이다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

Cu 모재위에 펄스 전해법에 의해 전착된 팔라듐 도금층을 전극으로 하여 0.1 N NaOH 용액내에서 부하전위를 $-0.76 V_{SHE}$ 에서 $1.44 V_{SHE}$ 까지 변화시키며 AC 임피던스를 측정하였다. 그 결과 얻어진 admittance plot 으로부터 등가 회로를 구성하였으며, 이를 기초로 하여 각 전위에서 얻어진 admittance plot 을 컴퓨터를 이용한 curve fitting 을 통하여 전기 화학 반응의 kinetics 와 관련된 등가 회로 소자들의 변수값을 분리하였다. 이를 통하여 부하 전위 변화에 따른 팔라듐 전극 표면에서의 전기 화학 반응과 전극의 부동태화 과정을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 팔라듐 전극 표면에서 일어나는 전기 화학 반응은 이온 adsorption rate 를 나타내는 저항과 Warburg 임피던스, adsorption 에 기인한 capacitance term 을 고려한 등가회로로 구성되었다.

2. 부하전위가 $-0.36 V_{SHE}$ 에서 $-0.76 V_{SHE}$ 로 변함에 따라 adsorption capacitance 는 증가하였으며, 이는 수소가 팔라듐 전극 표면에 흡착됨을 나타낸다.

3. 부하전위가 $-0.36 V_{SHE}$ 에서 $0.24 V_{SHE}$ 영역에서 adsorption capacitance 는 최소값을 나타내었다. 이것은 $-0.36 V_{SHE}$ 에서 $0.24 V_{SHE}$ 까지의 부하전위 영역이 adsorption 이 최소인 double layer region 임을 나

타낸다.

4. 부하 전위가 $0.24 V_{SHE}$ 에서 $0.84 V_{SHE}$ 로 증가함에 따라 adsorption capacitance 는 linear하게 증가하였다. 이는 팔라듐 전극 표면에 OH^- , O^{2-} 이온의 monolayer 흡착층 생성에 기인하며, 흡착층의 coverage 가 부하전위에 따라 linear 하게 증가함을 나타낸다.

5. 부하 전위가 $0.84 V_{SHE}$ 로 부터 $1.44 V_{SHE}$ 로 증가함에 따라 adsorption capacitance 는 급격히 감소하였으며, 이것은 $0.84 V_{SHE}$ 이상의 인가 전위 영역에서 팔라듐 전극 표면상에서 산소 evolution 반응이 일어나며 흡착층의 coverage 가 감소 하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구 수행 결과로부터 다음과 같은 논문이 발표되었다.

1. J.S. Kim, R.H. Song, S.I. Pyun and H.C. Kim, "Corrosion and Wear Characteristics of Pulse-Plated Chromium Deposits", J. Mat. Sci., Vol. 24, 2704(1989).
2. R.H. Song, J.S. Kim and S.I. Pyun, "A Recent Development on the Amorphous Plating", J. Met. Finish. Soc. Korca, Vol. 20, 154(1987).
3. J.S. Kim, R.H. Song and S.I. Pyun, "The Principle and Practice of Pulse Plating", ibid, Vol. 21, 19(1988).
4. C.H. Kim, S.I. Pyun, R.H. Song, "Hydrogen Entry into Pulse-Plated Palladium Deposits", submitted to Journal of the Korean Institute of Metals (1990).

Summary

The purpose of this study is to investigate the electrochemical properties of pulse-plated palladium electrode by using the AC impedance method.

Palladium has been used increasingly in recent years as a low-cost alternative to gold for contact finishes in the electronics industry. Since suggested a possibility of cold fusion by using palladium electrode, investigations have been worldwide focused on the electrochemical properties of the palladium electrode.

In the present work, we measured the AC impedance of pulse-plated palladium electrode at various potentials, -0.76 to 1.44 V_{SHE} , in 0.1 N NaOH solution by superimposing an AC voltage of 5 mV amplitude and frequency range of 10^{-1} to 10^4 Hz. The results are analyzed by modeling an equivalent circuit and computing the value of circuit parameter, and discussed in terms of hydrogen adsorption/desorption on the palladium electrode and passivation of the palladium electrode. The results of this study will contribute to the development of electrode material and catalyst.

The main results from this study are as follows:

1. Equivalent circuit, including the resistance, the Warburg impedance and the capacitance associated with the adsorption / desorption of ionic species on the palladium electrode, is determined by non-linear least square curve fitting method.
2. As the applied potential decreases from -0.36 to -0.76 V_{SHE} , the adsorption capacitance increases due to the desorption of hydrogen on the surface of the palladium electrode.
3. In the potential range of -0.36 to 0.24 V_{SHE} , the adsorption capacitance exhibits a minimum value, indicating the double layer region.
4. As the applied potential increases from 0.24 to 0.84 V_{SHE} , the adsorption capacitance linearly increases up to 67 $\mu F.cm^2$. The result indicates that the coverage of oxygen monolayer film linearly increases due to the adsorption of OH^- and O^{2-} on the palladium electrode surface.
5. As the applied potential increases from 0.84 to 1.44 V_{SHE} , the adsorption capacitance linearly decreases and the equivalent circuit changes to a simple Randle circuit in which the contribution of charge transfer kinetics to the total cell impedance is negligibly small. This result indicates that the coverage of monolayer oxide film, consisting of adsorbed intermediates such as OH^- and O^{2-} , decreases as the potential increases from 0.84 to 1.44 V_{SHE} .

The following papers have been published in the course of this project.

1. J.S. Kim, R.H. Song, S.I. Pyun and H.C. Kim, "Corrosion and Wear Characteristics of Pulse-Plated Chromium Deposits", J. Mat. Sci., Vol. 24, 2704(1989).

2. R.H. Song, J.S. Kim and S.I. Pyun, "A Recent Development on the Amorphous Plating", J. Met. Finish. Soc. Korea, Vol. 20, 154(1987).

3. J.S. Kim, R.H. Song and S.I. Pyun, "The Principle and Practice of Pulse Plating", *ibid*, Vol. 21, 19(1988).

4. C.H. Kim, S.I. Pyun, R.H. Song, "Hydrogen Entry into Pulse-Plated Palladium Deposits", submitted to Journal of the Korean Institute of Metals (1990).

Contents

Chapter 1.	Introduction	15
Chapter 2.	Literature Survey	17
	Section 1. Importance and Role of Electrocatalyst	17
	Section 2. Hydrogen Evolution Reaction	31
Chapter 3.	Experimental Procedure	36
	Section 1. Pulse-plating of Palladium	36
	Section 2. Method of Electrochemical Impedance	39
Chapter 4.	Results and Discussion	49
Chapter 5.	Conclusions	82
References	84

목 차

제 1 장 서론	15
제 2 장 문헌조사	17
제 1 절 Electrocatalyst 의 중요성 및 역할	17
제 2 절 Hydrogen 발생 반응 과정	31
제 3 장 실험 방법	36
제 1 절 펄스 팔라듐 도금	36
제 2 절 임피던스를 통한 전기 화학적 성질 조사	39
제 4 장 실험 결과 및 고찰	49
제 5 장 결론	82
참고 문헌	84

제 1 장 서 론

팔라듐은 내부식성이 강하여 표면에 산화 피막의 생성이 적고, 금보다 높은 경도와 저렴한 가격으로 인하여, 전자 부품의 집적 재료 및 전기 화학 반응을 위한 전극으로 그 이용 범위가 확대 되고 있다.

1970 년대까지는 집적 재료로서 주로 nickel 이나 cobalt 로 강화된 금합금을 사용하여 왔으나 최근들어 금값의 폭등으로 인하여 대체 재료 개발에 많은 연구가 이루어져왔다. 전기집적 재료는 비교적 고온에서도 열적으로 안정하여 치밀한 산화 피막 생성이 없어야 하며, 경도가 높아야 한다. 팔라듐은 이러한 구비조건을 잘 만족하는 것으로 알려져 있다. 또한, 최근들어 알칼리성 중수에서 Pd 등의 전극에 음극 전위를 가하여 전기분해시 핵 융합반응에 의한 것으로 추정되는 중성자 방출을 관찰하였다고 보고 되고 있다.

팔라듐의 내부식성 및 전극 특성을 이해하기 위하여서는 팔라듐 표면 상에서 일어나는 수소의 흡착/탈착 과정과 전극 표면에 O^{2-} , OH^{-} 이온등에 의하여 형성되는 얇은 부동태 피막의 생성 과정 및 특성을 이해하여야 한다. 전기 화학 반응을 일으키기 위한 catalyst 로 사용 되고 있는 백금등에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔으나, 그 대체 재료로서 주목받고 있는 팔라듐에 대하여서는 부동태 피막 생성과정과 특성등에 대한 연구가 미비한 실정이다.

집적 재료 및 전극으로 활용시 팔라듐은 vapour evaporation, sputtering, CVD 및 전기 도금 방법에 의하여 피복되어 진다. 전기 도금에

의한 피복층 제조는 가장 경제적이고 장치가 간단하며, 작업이 용이하다는 장점을 갖고 있다. 최근에는 전착속도를 증가 시키고, 치밀하고 기공이 적으며 미세한 결정립의 피복층을 생성 시키며, 전착층의 내부응력 및 미세 균열을 감소 시키기 위하여 펄스 전해법이 이용 되고있다 [7 - 12].

본 연구에서는 펄스 전해법에 의하여 전착된 팔라듐 도금층을 전극으로 하여 부하전위를 변화시키며 전극의 AC 임피던스를 측정하였다. Computer 를 이용한 curve fitting 방법을 사용하여 전극에서 일어나는 전기화학 반응에 해당하는 equivalent circuit 을 구성하였으며, 전기화학 반응의 kinetics 와 관련된 등가 회로상의 회로소자들의 변수값의 변화를 계산하였다. 이를 통하여 부하 전위 변화에 따른 팔라듐 전극 표면에서의 수소의 흡착 / 탈착 과정과 전극 표면에서 부동태 피막 형성 과정을 연구하여 팔라듐 전극의 전기 화학적 성질을 규명하고자 하였다.

제 2 장 문헌 조사

제 1 절 Electrocatalyst 의 중요성 및 역할

촉매는 반응중 생성, 소멸됨이 없이 화학반응 속도를 변화시키는 물질을 말한다. 전극은 전기 화학 반응이 일어나는 장소를 제공함으로써 일종의 전기 화학적 촉매이다. 본절에서는 전기 화학적 촉매로 작용하는 전극의 역할과 그것을 좌우하는 인자들에 관하여 알아보려고 하였다.

촉매는 화학적 촉매(chemical catalyst) 와 전기 화학적 촉매(electrocatalyst) 로 나뉘어 지며 그 구분은 다음과 같다. 전극 반응이 potential 에 의존할 경우 전류는 식 (1) 과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} i &= nFc \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\circ}/RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT} \\ &= nFcke^{-\alpha F \Delta \phi / RT} \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1) 을 통하여 살펴보면 전극의 반응 속도는 두가지 인자에 의하여 좌우되며, 한 가지는 전극 / 용액 계면에서의 potential 차 $\Delta \Phi$ 이며, 다른 한 가지는 전극 물질에 의존하는 화학적 인자 k 이다. 따라서, 화학적 촉매는 촉매 작용에 의한 반응 속도가 k 항에만 의존하므로 식 (2) 로 표현되는 반면에, 전기 화학적 촉매에 의한 반응 속도는 식 (3) 으로 나타내어 진다.

$$\nu = c \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\circ}/RT} \quad (2)$$

$$v = \frac{i}{nF} = \left(c \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \right) e^{-\alpha F \Delta \phi / RT} \quad (3)$$

전기 화학적 촉매는 potential 을 가함으로서 반응 속도를 자유롭게 조절할 수 있는 반면, 화학적 촉매는 단지 온도를 조절함으로써 반응 속도를 조절할 수 있다. 전기 화학적 촉매 작용과 화학적 촉매 작용의 구분 및 특성을 Table. 1 에 나타내었다.

	Chemical catalysis	Electrocatalysis
Rate depends on	$e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$	$e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$
Potential dependent	No	Yes
Temperature dependent	Yes	Yes
Operating temperature range	Usually above 150°C	Usually below 150°C
Activation energy, kcal mole ⁻¹	10-100	5-35

Table. 1 Comparison of the rate equation and the characteristics of the two types of catalysis, chemical catalysis and electrocatalysis.

전기 화학적 반응에 미치는 인자에 관하여 알아보기 위하여 용액내 수화된 proton이 전극으로 부터 전자를 받아 환원되어 전극 표면에 흡착되는 반응을 일례로 하여 전극 반응 과정을 나타내면 다음과 같다.

전자가 전극으로 부터 멀어짐에 따라 전극 - 전자간의 attractive image force $-e^2/4x^2$ 는 감소하고, image energy $e^2/4x$ 는 증가하여 전극 - 전자간의 인력은 점점 감소 하게 된다. 전극으로 부터의 전자의 거리에 따른 energy

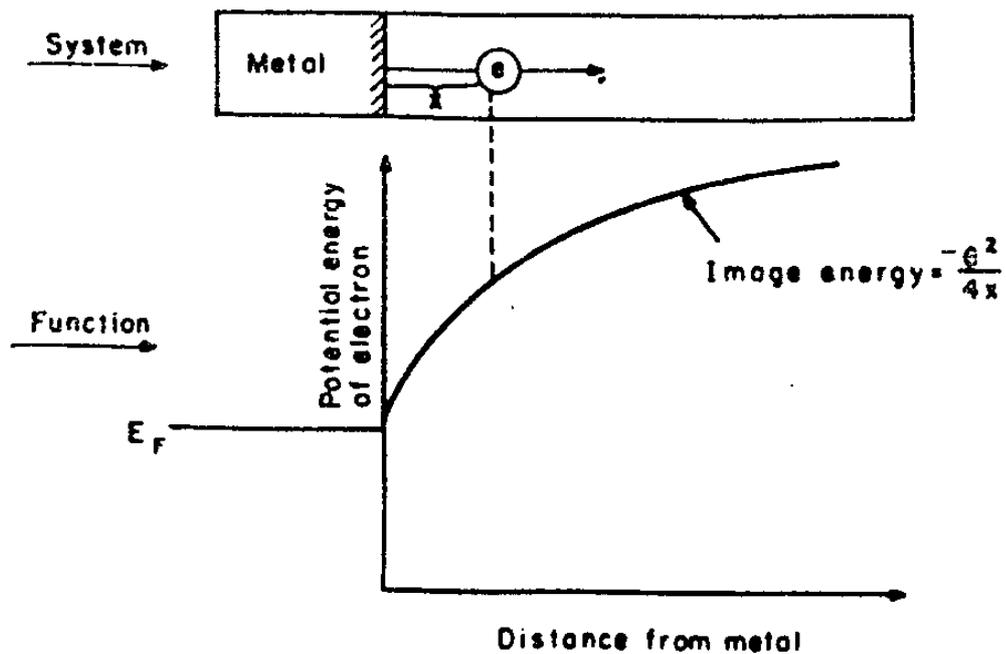


Fig. 1 Changes in image energy with distance between the electrode and the escaping electron.

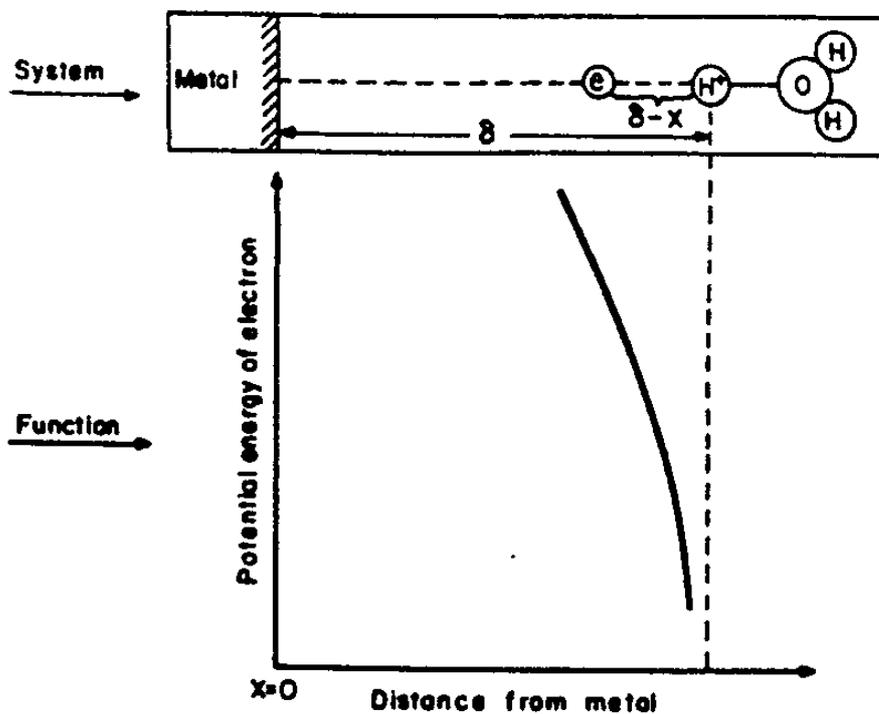


Fig. 2 Changes in potential energy of electron with distance between the hydrated proton and the escaping electron.

변화를 Fig. 1 에 나타내었다.

용액내 hydrated proton 과 전자간에는 상호 인력이 존재하므로 hydrated proton 으로 부터 전자의 거리가 멀어질 수록 전자의 energy e^2/x 는 증가하게 된다. (Fig. 2)

이상 두가지의 energy 변화를 같이 고려하면, 전자가 전극으로 부터 용액내 hydrated proton 으로 tunneling 시 넘어야 하는 energy barrier diagram 을 얻을 수 있다. (Fig. 3)

금속 전극의 전자의 energy 는 Fermi energy 와 동일하며, 무한대의 vacuum level 로 부터 전자를 Fermi level 로 들여오는데 필요한 일, 즉 work function 과 동일하게 된다 ($E_L = \Phi$). 무한대의 vacuum level 로 부터 전자를 용액내 hydrated proton 까지 들여오는데 필요한 energy 를 E_R 이라 할 때, 전자가 tunneling 을 하기 위한 조건은 다음과 같다.

$\Phi > E_R$ 일 경우 Fig. 4 에 나타난 바와 같이 전극으로 부터 도약된 전자는 filled energy state 로 도약 하게되며 이것은 Pauli exclusion principle 에 위배되므로 전극 반응은 일어나지 않게 된다. 따라서, 전자가 hydrated proton 으로 tunneling을 일으켜 전극 반응이 일어나기 위해서는 다음 조건이 만족되어야 한다.

$$\Phi < E_R$$

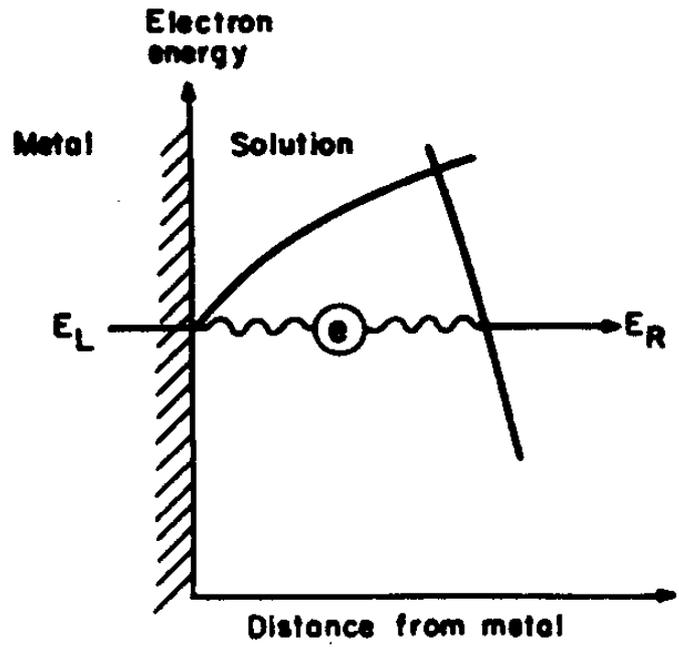


Fig. 3 Two dimensional potential energy barrier through which electrons have to overcome for tunneling from the metal electrode to hydrated hydrogen ions.

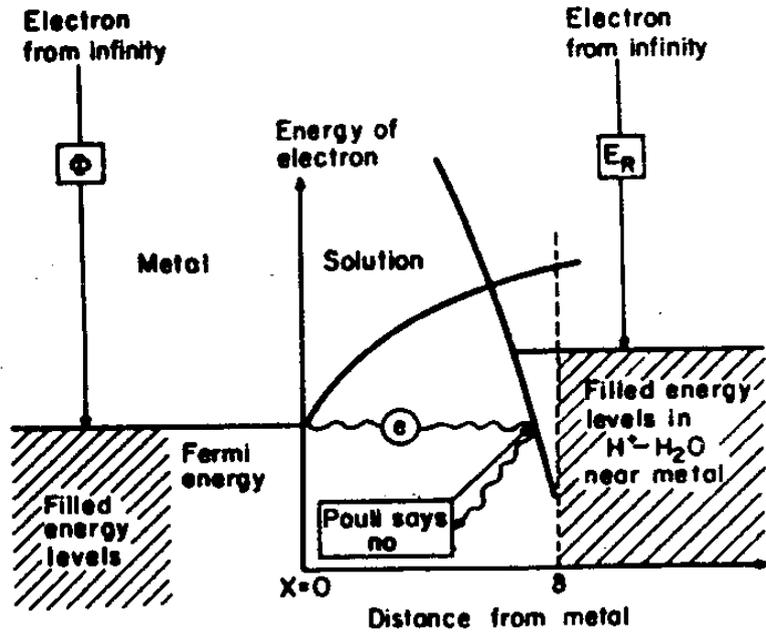


Fig. 4 Electron tunneling to hydrated protons is impossible when these protons do not have vacant states of the same or greater than that of the Fermi level.

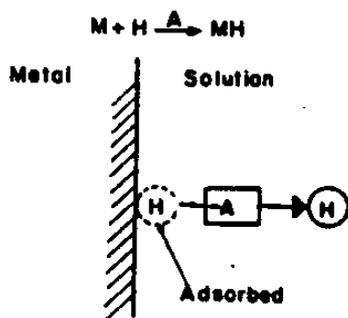


Fig. 5 (a) The energy of adsorption is equal to the energy released when a neutral atom establishes a bond with the metal substrate.

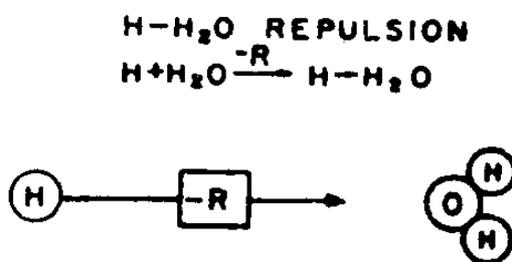


Fig. 5 (b) As the neutral atom is returned to the water, the interaction of H with the associated OH₂ must be overcome.

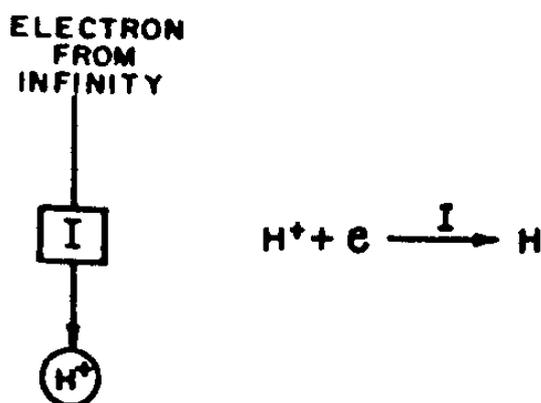


Fig. 5 (c) The ionization potential is numerically equal to the energy released upon electronation of a proton by an electron coming from infinity.

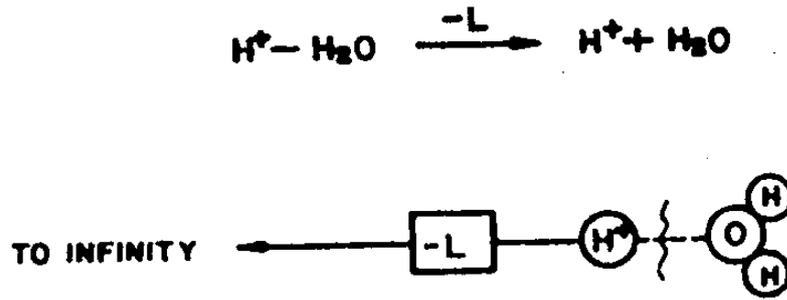


Fig. 5 (d) The removal of a proton from its hydration sheath involves the loss of the energy of hydration of the proton, which is equal to the negative value of the hydration energy.

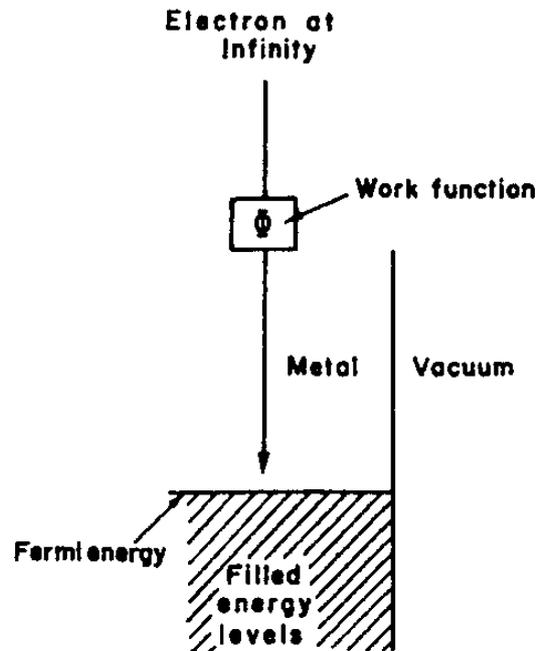


Fig. 5 (e) The energy level E_R is determined by the amount of energy which is released when an electron drops from infinity into a hydrated proton, the H atom from which bonds with the metal.

Hydrated proton 의 energy E_R 은 Fig. 5 와 같은 부분 과정의 energy 의 합으로 구성되어지므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} E_R &= -A - R + I + L \\ &= (I + L) - (R + A) \end{aligned}$$

따라서, 금속 전극으로 부터 전자가 hydrated proton 으로 tunneling 하기 위한 조건은 식 (4) 이다.

$$R + A < I + L - \phi \quad (4)$$

Energy $I - \phi$ 는 전자가 금속 전극으로 부터 isolated proton 으로 천이되며 방출되는 energy 의 양을 나타내며 L 은 hydrated proton $H^+ - H_2O$ 의 hydration energy 를 나타내므로 식 (4) 의 오른쪽항은 hydrogen 원자를 기준으로 한 $M(e) + H^+ - H_2O$ 계의 energy 를 나타내고 있다. 식 (4) 의 왼쪽항은 hydrogen 원자가 water molecule 과의 repulsion energy R 과 금속 전극 - 수소 원자간의 bonding 에 필요한 adsorption energy A 를 극복 하고 전극 표면에 흡착 되었을 때의 energy 상태를 나타내는 것으로 $M - H + H_2O$ 계의 energy 를 나타내고 있다.

$H - H_2O$ 의 repulsion energy R 은 hydrogen atom - water molecule

간 거리에 따라 변화하며, M - H adsorption energy A 는 metal - hydrogen atom 간 거리에 따라 변화한다. 또한, $H^+ - H_2O$ hydration energy L 은 proton - water 간 거리에 따라 변화 한다. M - H + H_2O 계의 energy $R + A$ 는 금속 전극으로부터 vibration 하는 수소 원자의 거리에 따라 Fig. 6 과 같은 energy diagram 을 나타내며, $M(e) + H^+ - H_2O$ 계의 energy $I + L - \Phi$ 는 vibration 하는 proton 의 거리에 따라 Fig. 7 과 같은 energy diagram 을 나타낸다. 전극 전방에서 전극으로부터의 거리에 따른 전체 system 의 energy diagram 을 Fig. 8 에 나타내었다.

Proton 이 X 위치에 있을때 $M(e) + H^+ - H_2O$ system 의 에너지는 $I+L-\Phi$ 선상의 Y state 에 놓이며, $M(e) + H^+ - H_2O \rightarrow M - H + H_2O$ 반응의 결과 M - H + H_2O 계의 에너지는 $R+A$ 선상의 Z state 에 있게 된다. 이경우 $R+A > I+L-\Phi$ 이므로 식 (4) 의 tunneling conditon 을 만족하지 못하므로 반응은 진행되지 않는다.

R, I, L 은 전극 물질에 무관한 함수이므로 일정 상수로 취급하면 electron tunneling 조건은 $A+\Phi \leq \text{const}$ 가 된다. 전극의 adsorption energy A 가 증가 하면 Fig. 9 에서와 같이 $R+A$ curve 는 낮아지므로 전자 tunneling 에 필요한 활성화 에너지는 ΔE_2 로 낮아지며, 반응 속도는 증가한다.

수소 발생 반응은 adsorption 과정에 이어 desorption 과정에 의하여 일어나며, 율속 단계가 $MH + H_3O^+ + e \rightarrow M + H_2O$ desorption 과정일 때에는 반대로 adsorption energy 가 증가할수록 반응 속도는 낮아진다. Fig. 9 는 M - H adsorption energy 에 따른 각 metal 의 exchange

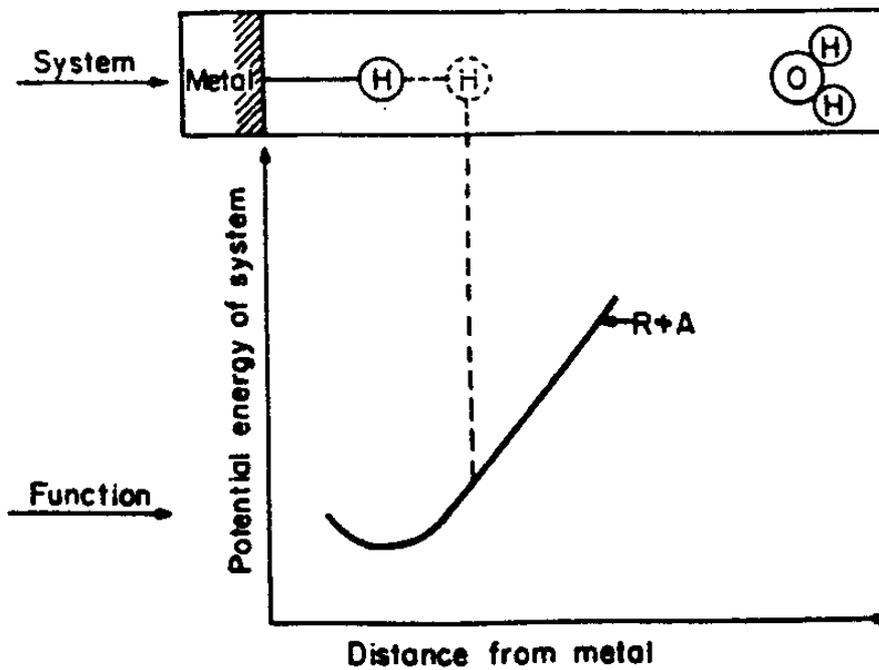


Fig. 6 The energy $R + A$ as a function of the position of the hydrogen atom between the metal and the water molecule.

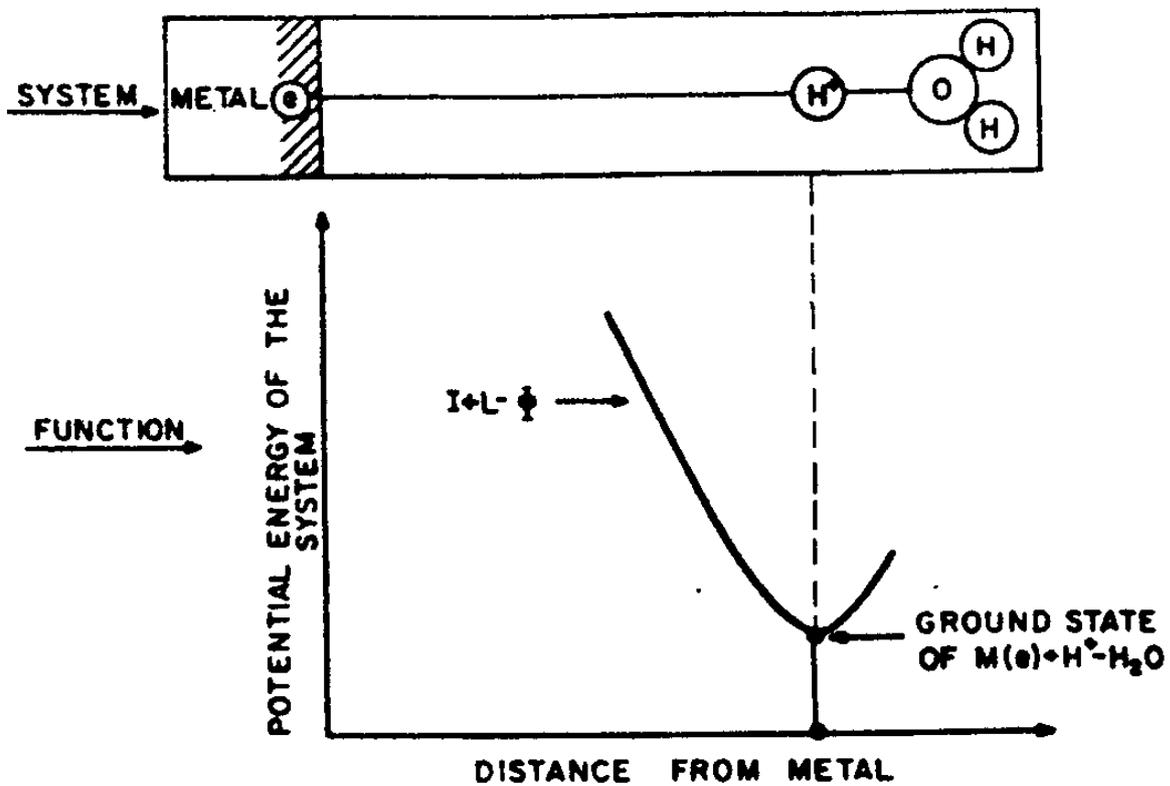


Fig. 7 The energy $I + L - \Psi$ as a function of the extent to which the $H^+ - H_2O$ bond stretches.

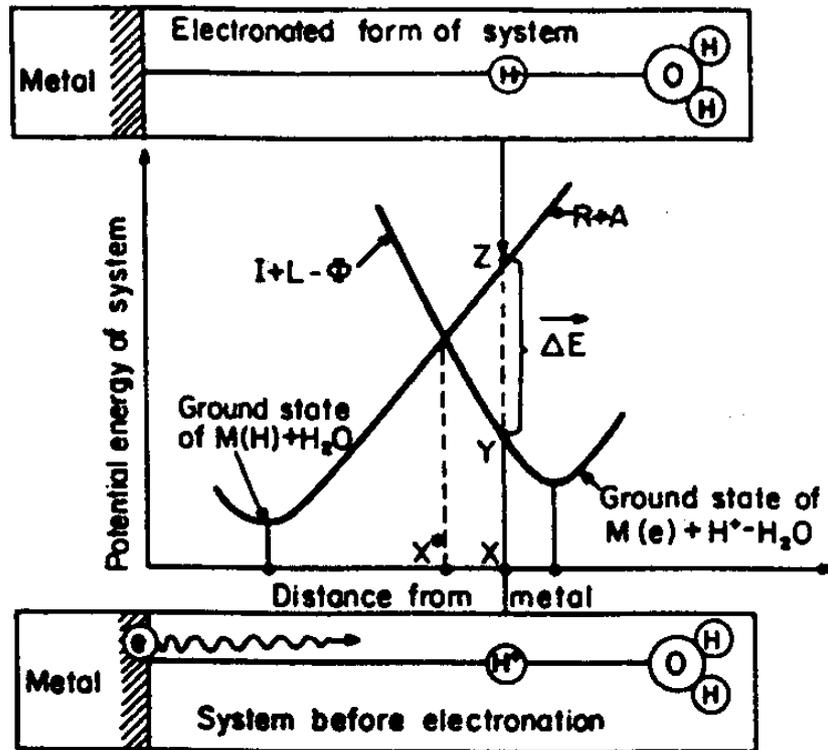


Fig. 8 Potential energy diagram as a function of the position of electron from the metal electrode.

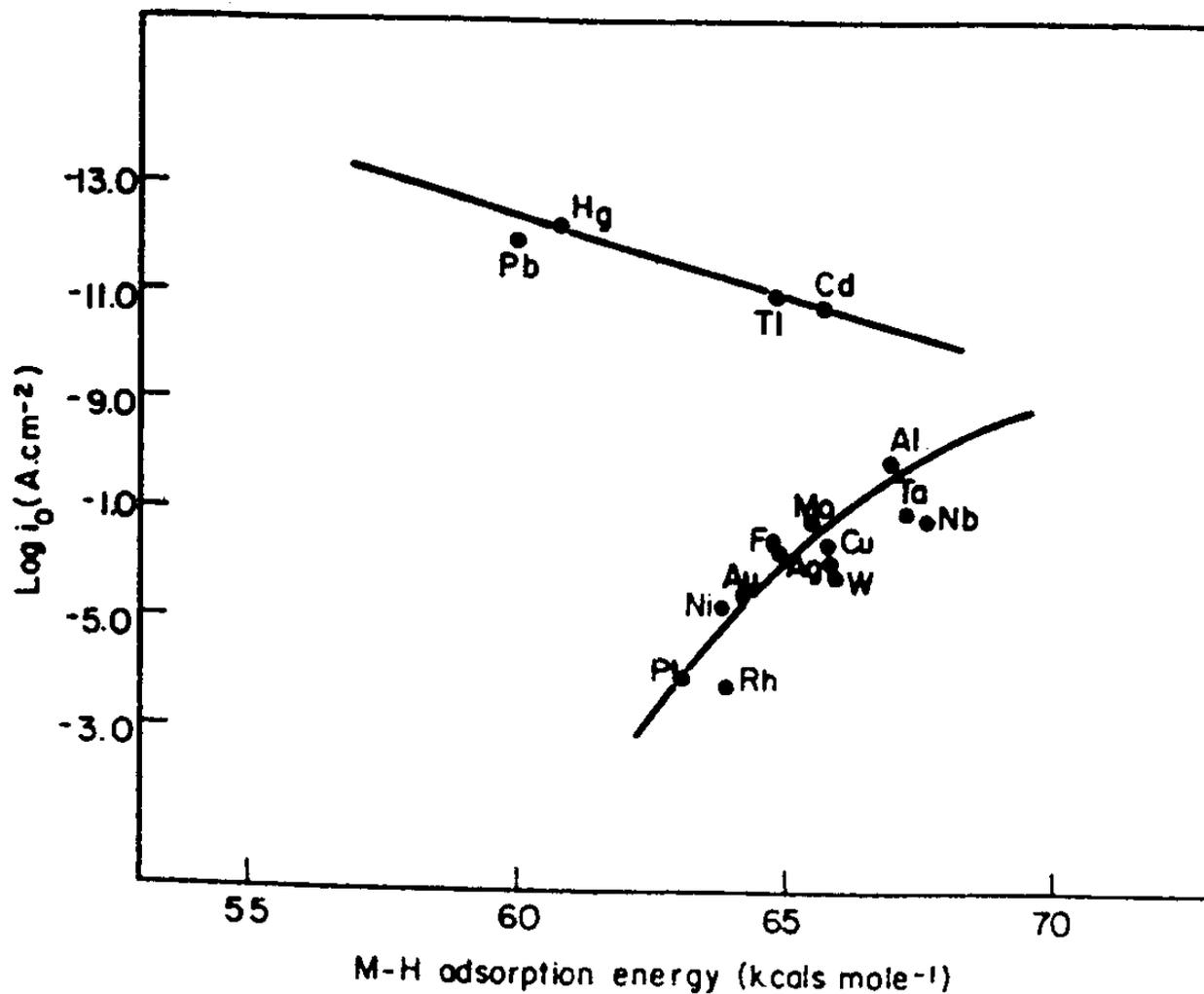


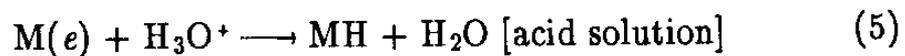
Fig. 9 Exchange current density for the hydrogen–evolution reaction in acid solution as a function of the M – H adsorption energy.

current density 를 나타낸 것으로 Cd, Tl, Hg, Pb 등은 adsorption energy 가 증가함에 따라 exchange current density 는 증가하였으므로 M - H adsorption 과정이 율속 단계로 작용하고 있는 것을 나타낸다. 반면에, Pt, Rh, Au, Al 등은 adsorption energy 가 증가함에 따라 exchange current density 는 감소 하였으며, desorption 과정이 율속 단계임을 나타낸다.

제 2 절 Hydrogen 발생 반응 과정.

Hydrogen 발생 반응은 fuel cell, corrosion, electro-deposition 등의 과정을 이해하는데 필수적이다. Metal 의 corrosion 은 대부분 hydrogen evolution 반응을 수반하며, 이때 발생한 수소가 재료내로 들어가 수소 취성을 일으켜 재료의 파괴를 유발한다고 널리 알려져 있다. 본절에서는 가능한 수소 발생 반응 과정과 그 특성을 알아 보고자 하였다

Volmer 등은 hydrated proton 이 metal 의 unoccupied surface 에서 전자를 받아 adsorbed hydrogen atom을 형성하며, 반응식은 식 (5) 와 같다고 제안하였다.



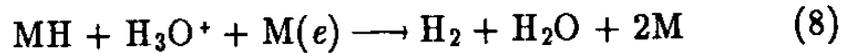
물은 proton 의 source 이며, hydrogen ion 의 농도가 희박한 alkaline 용액에서는 물에 의하여 adsorption 반응이 일어난다.



Adsorbed hydrogen atom 들이 surface 를 따라 surface diffusion 을 일으키며, 두 adsorbed hydrogen atom 이 충돌하였을 때 hydrogen molecule 이 형성되며, desorption 과정이 일어난다. 전자는 이 반응에 관여하지 않으므로 식 (7) 은 순수한 chemical - desorption 과정이다.



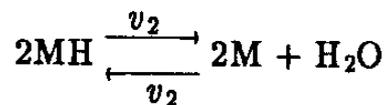
Electrochemical desorption 과정인 식 (8) 은 adsorbed hydrogen atom 위에서 proton 이 전자를 받으며 hydrogen molecule 을 형성하며 desorption 과정이 일어나는 것을 말한다.



따라서, 수소 발생 과정의 두가지 반응 경로는 proton discharge 후 chemical desorption 과정을 나타낸 식 (9) 와 proton discharge 후 electrochemical desorption 과정을 나타내는 식 (10) 으로 구분된다.



위에 나타낸 두가지 반응 경로의 차이점은 다음과 같다. 식 (10) 의 반응 과정은 표면에 adsorbed 된 hydrogen atom 상에서 proton 의 discharging 이 일어나며 반응이 진행되므로 adsorbed hydrogen 의 coverage θ 가 높을 수록 우세하게 일어난다. 반면, 식 (9) 는 θ 가 적을 때에도 일어날 수 있다.



Hydrogen evolution reaction 은 charge transfer coefficient 를 실험적으로 측정함으로써 분류될 수 있다. 식 (11) 과 같은 discharge 반응이 율속 단계이고, chemical desorption 반응이 연속하여 일어날 경우 current density 는 Butler - Volmer equation 에 의해 다음과 같이 나타내어 진다.

$$\overrightarrow{i} = 2Fk_1c_{\text{H}_3\text{O}^+}(1-\theta)e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \quad (12)$$

Adsorbed hydrogen 의 coverage 가 매우 작을때 $1 - \theta \rightarrow 1$ 이므로 식 (12) 는 식 (13) 으로 된다.

$$\overrightarrow{i} = 2Fk_1c_{\text{H}_3\text{O}^+}e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \quad (13)$$

여기서, $\alpha = \beta = 1/2$ 이다. 반면, chemical desorption 과정이 율속 단계일때, current density 는 식 (14) 로

$$\overrightarrow{i} = 2F\overrightarrow{v} = 2F\overrightarrow{v}_2 \quad (14)$$

표현되며 chemical desorption rate 는 식 (15) 와 같이 된다.

$$\overrightarrow{v}_2 = k_2(k'\theta)^2 \quad (15)$$

여기서, k' 는 $\theta = 1$ 일때 adsorbed hydrogen 의 농도 이므로 $k'\theta$ 는 임의의 coverage θ 에서 adsorbed hydrogen 의 농도이다. 식 (14) 와 식 (15) 로 부터 current density 는 식 (16) 과 같이 된다. Proton discharge

과정이 quasi equilibrium 상태에 있을 경우 식 (17) 이 만족된다.

$$i = 2Fk_2(k')^2\theta^2 \quad (16)$$

$$k_1c_{\text{H}_3\text{O}^+}(1-\theta)e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \approx k_{-1}k'\theta e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}$$

or

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{k_{-1}k'} c_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-F\Delta\phi/RT}$$

ie,

$$\theta = \frac{k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-F\Delta\phi/RT}}{k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-F\Delta\phi/RT} + k_{-1}k'} \quad (17)$$

overpotential 이 적을 경우, 다음과 같은 근사식이 만족된다.

$$\theta \approx \frac{k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-F\Delta\phi/RT}}{k_{-1}k'}$$

θ 를 식 (16) 에 대입하면 current density 는 식 (18) 로 된다.

$$\begin{aligned} \bar{i} &= 2Fk_2k'^2 \frac{k_1^2 c_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-2F\Delta\phi/RT}}{k_{-1}k'^2} \quad (18) \\ &= 2Fk_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2 c_{\text{H}_3\text{O}^+} e^{-2F\Delta\phi/RT} \end{aligned}$$

식 (18) 에서 알 수 있듯이 chemical desorption 과정이 을속 단계일 경우 charge transfer coefficient α 는 2 가 된다. 실험적으로 η vs. $\log i$ curve 로 부터 α 값을 구하면 hydrogen evolution 반응의 반응 mechanism 을 구

분할 수 있다. 각 반응 mechanism 에 따른 transfer coefficient 값을 table. 2 에 나타내었다.

Mechanism	Transfer coefficient α , assuming $\beta = 0.5$
Discharge-rate determining followed by chemical desorption	0.5
Discharge followed by rate-determining chemical desorption	2.0
Coupled discharge-chemical desorption	0.5
Discharge-rate determining followed by electrodic desorption	0.5
Discharge followed by rate-determining electrodic desorption	1.5
Coupled discharge-electrodic desorption	0.5

Table. 2 A summary of the transfer coefficients associated with some hydrogen evolution reaction mechanism for the condition $\theta \rightarrow 0$.

제 3 장 실험 방법

제 1 절 펄스 팔라뎀 도금

1. 시편 준비

전극 모재로는 면적 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$, 두께 0.5 mm 의 상용 동판을 사용하였다. 모재는 아세톤 용액내에서 2 분간 ultrasonic cleaning 하여 탈지한 후, 동판에 덮여있는 산화 피막을 제거하기 위하여 300 ml phosphoric acid 용액내에서 용액을 교반시키며, 100 mA/cm^2 의 양극 전류를 가하여 10 초간 전해 연마하였다. 이때 음극으로는 같은 재질의 동판을 사용 하였다.

2. 실험 장치

본 연구에 사용된 실험 장치는 펄스 도금 장치, temperature controller, pulse current power supply (LWD Scientific, PULSIR 1210R) 로 구성되어 있으며, Fig. 10 에 개략도를 나타내었다.

Temperature controller 는 도금용의 온도를 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하기 위하여 설치 하였으며, PCPS 는 펄스 파형의 전류를 공급하기 위하여 사용하였다. Fig. 11 에 PCPS 의 일반적인 block diagram 을 나타내었다. Pulse 전류 공급시 pulse peak current 와 pulse on time, pulse off time 등은 oscilloscope (Tektronix, Model 2230 Storage Oscilloscope) 를 통하

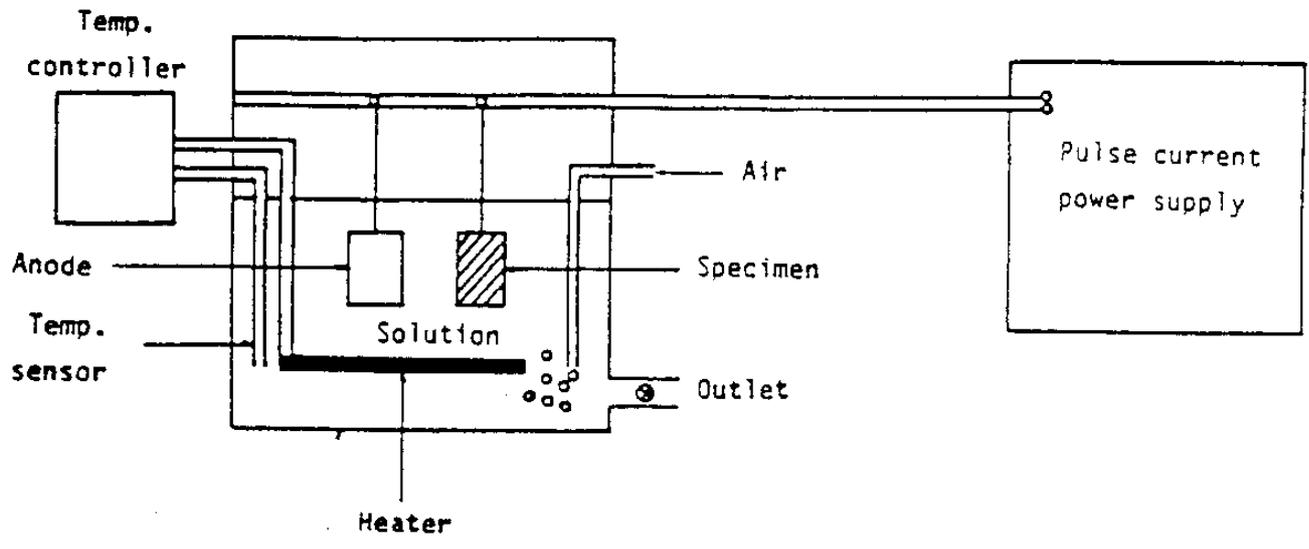


Fig. 10 Schematic diagram of pulse-plating apparatus.

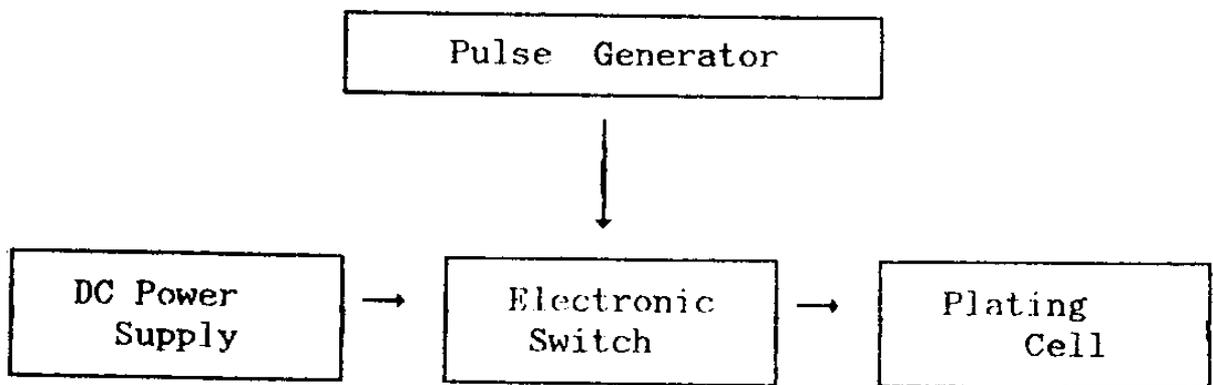


Fig. 11 Schematic diagram of the apparatus used to provide the pulse-currents.

여 조절하였다.

3. 실험 조건

본 연구에서 Pd 도금된 전극 제조 방법은 다음과 같다. 전처리 과정을 거친 동판을 도금전 activation 시키기 위하여 증류수와 황산의 비가 1 : 1 인 용액에서 1 분 가량 처리한 후, Table. 3 에 나타난 도금액 조건에서

PdCl ₂	1 g
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	111.24 g
(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O	14.99 g
C ₆ H ₅ COOH	0.7 g
NH ₄ OH	to make pH = 11
H ₂ O	132.77 g
Plating time	5 min
Plating temperature	65 °C

펄스폭이 10 msec, duty cycle 이 60 %, 평균 전류 밀도가 2mA/cm² 되는 조건에서 5 분간 펄스 도금 하였다. 도금후 증류수로 세척하였고, 아세톤 용액에서 2 분간 ultrasonic cleaning 하였다. 보조 전극은 platinized platinum 을 사용 하였으며, 전극과 보조 전극간 거리는 약 5 cm 정도로 하였고, 전극 표면에 전류 분포를 균일하게 하기 위하여 전극의 한면을 polymer tape 로 절연하여 한쪽 면을 전극과 평행이 되도록 배열하고 도금을 행하였다.

제 2 절 임피던스를 통한 전기 화학적 성질조사.

Pd 도금된 전극의 전기 화학적 특성을 조사하기 위하여 전극의 AC impedance 를 측정 하였다. 이것은 전기 화학 cell 에 5 - 10 mV 의 작은 교류 전압을 흘려 주어 전기 화학계의 평형을 거의 깨뜨리지 않고, 전극 / 용액 계면의 double layer capacitance, charge transfer resistance 등 전기 화학 반응의 kinetics 에 관한 정보를 얻을 수 있다.

전기 화학 cell 은 등가 회로 (equivalent) 로 나타낼 수 있다. 따라서, impedance 측정을 통한 전기 화학 cell 반응의 해석을 위해서는 먼저 이 system 을 전기적 등가 회로로 재구성하여 각 성분들을 분해함으로써 이루어 질 수 있다. 직류 회로 (주파수가 0 인 상태) 에서 저항은 Ohm 의 법칙을 따른다.

$$E = IR$$

즉 회로에 직류 전압 (E, volts) 을 가하여 전류 (I, Amps) 를 측정하면 회로 저항 (R, Ohms) 을 얻을 수 있다. 그러나 교류 회로에서는 주파수가 0 이 아니며 Z (impedance) 로 직류에서의 저항 성분을 대신하게 된다.

$$E = IZ$$

이식에서 E 와 I 는 전압과 전류의 진폭이며, Z는 교류의 저항 성분인 impedance 를 나타낸다. Impedance 란 회로에서 전하의 흐름을 방해하는 성

분을 통틀어 가리킨다. 직류에서는 resistor 성분만이 이러한 역할을 하지만 교류 회로에서는 resistor 성분뿐만 아니라 capacitor, inductor 성분도 전하의 흐름을 방해한다. 이러한 요소들은 교류 전류의 크기뿐만 아니라 위상차도 발생시킨다. Fig. 12 은 주어진 회로에 다음과 같은 sine 파형의 전압이 가해질 때에 발생하는 교류 전류의 변화를 나타낸 것이다.

$$E = E^0 \sin (\omega t)$$

$$I = I^0 \sin (\omega t)$$

여기서, E : 순간 교류 전압, E^0 : 전압의 진폭

I : 순간 교류 전압, I^0 : 전류의 진폭

ω : 각 주파수 (angular frequency)

θ : 위상차 (phase shift)

복소 평면 (complex plane) 상의 vector 로서 교류 파형을 표시하는 방법은 교류 전압과 전류의 크기와 위상차 관계를 Fig. 12 에서 보다 이해하기 쉽게 표현할 수 있으므로 많이 사용되고 있다. 복소 평면상의 E 와 I 의 관계는 Fig. 13 과 같이 나타나며 전압, 전류는 다음과 같이 표현된다.

$$E = E' + jE'' = E^0 \exp (j\omega t), j = \sqrt{-1}$$

$$I = I' + jI'' = I^0 \exp [j(\omega t + \theta)]$$

여기서, E' , E'' : 교류 전압의 실수와 허수 성분

I' , I'' : 교류 전압의 실수와 허수 성분

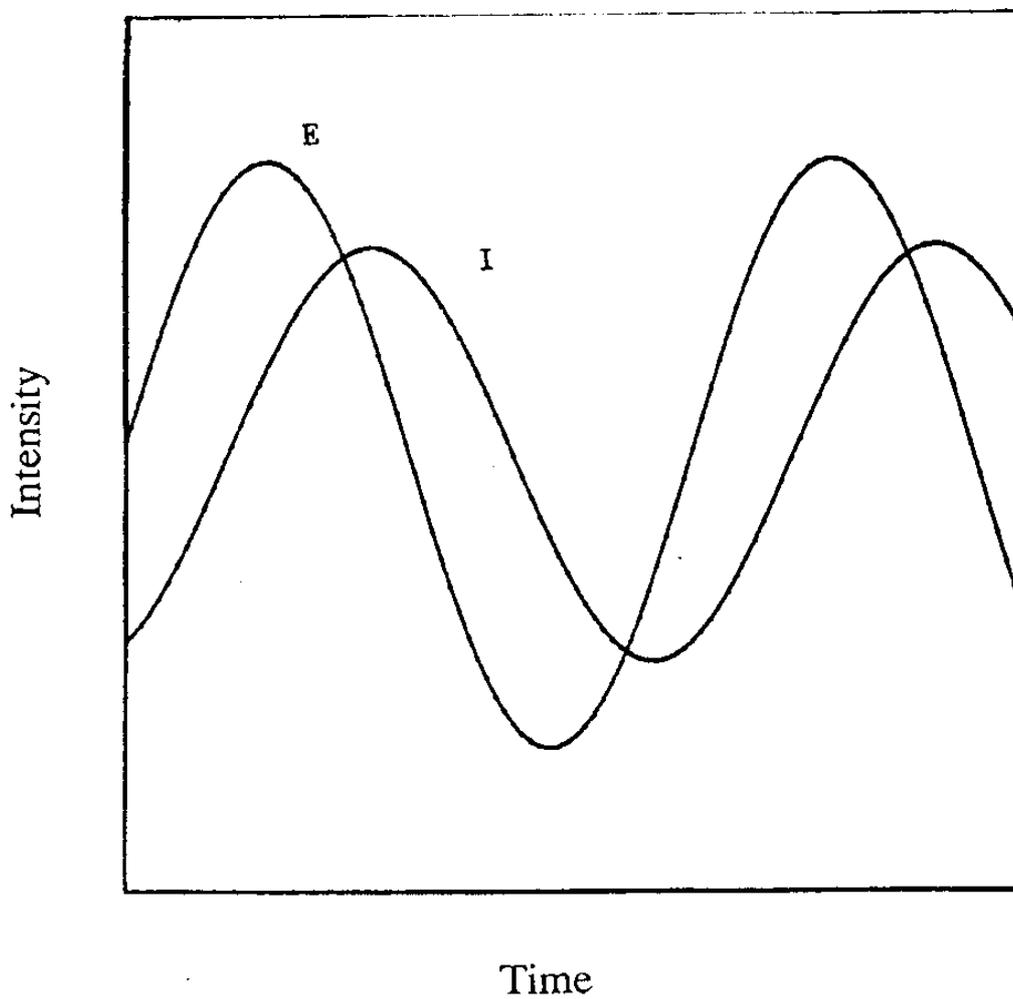


Fig. 12 AC waveforms of applied potential and resultant current.

따라서 impedance 값은

$$Z = Z' + Z'' = \frac{E' + E''}{I' + I''} = \frac{E^0 \exp(j\omega t)}{I^0 \exp[j(\omega t + \theta)]}$$

$$= Z^0 \exp(-j\theta)$$

여기서, Z' , Z'' : AC impedance 의 real 과 imaginary part

Z^0 : AC impedance 의 절대값

로 표현될 수 있으며, 이를 복소 평면 위에 나타내면 Fig. 14 와 같이 나타낼 수 있다. Fig. 14 로 부터 impedance 의 절대값과 위상차는 다음과 같이 쉽게 계산된다.

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

$$\tan \theta = \frac{Z'}{Z''}$$

Impedance data 를 표현하는 방법중 가장 많이 사용되는 방법에는 Nyquist plot 과 Bode plot 이 있다. Nyquist plot 은 주파수의 변화에 따른 impedance 값의 변화를 Z' vs. Z'' plot 상에 나타낸 것이다. 등가 회로가 Fig. 15 (a) 처럼 구성될 때 impedance 는 다음 식으로 표현되며, Fig. 15 (b) 에 나타난 것과 같은 plot 이 얻어진다.

$$Z = R_0 + \frac{R_0}{1 + \omega^2 C_1 R_1^2} - \frac{j \omega C_1 R_1^2}{1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2}$$

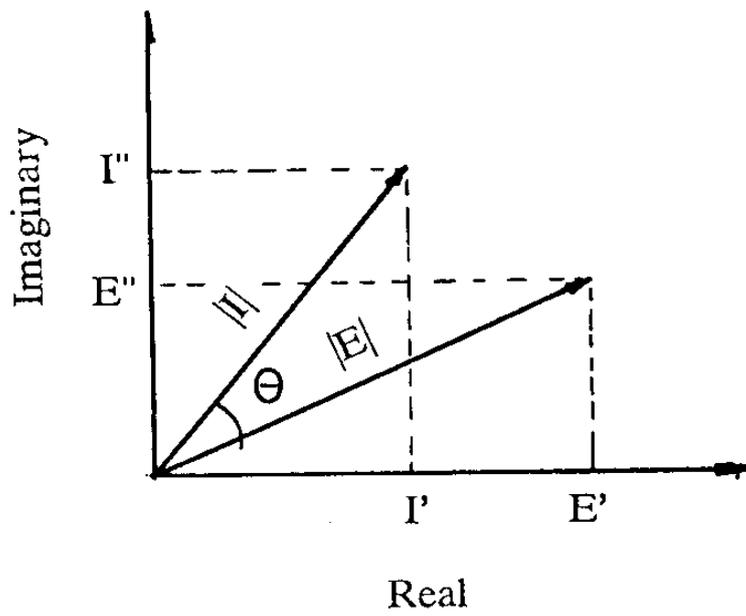


Fig. 13 Voltage vector (E) and current vector (I) on complex plane.

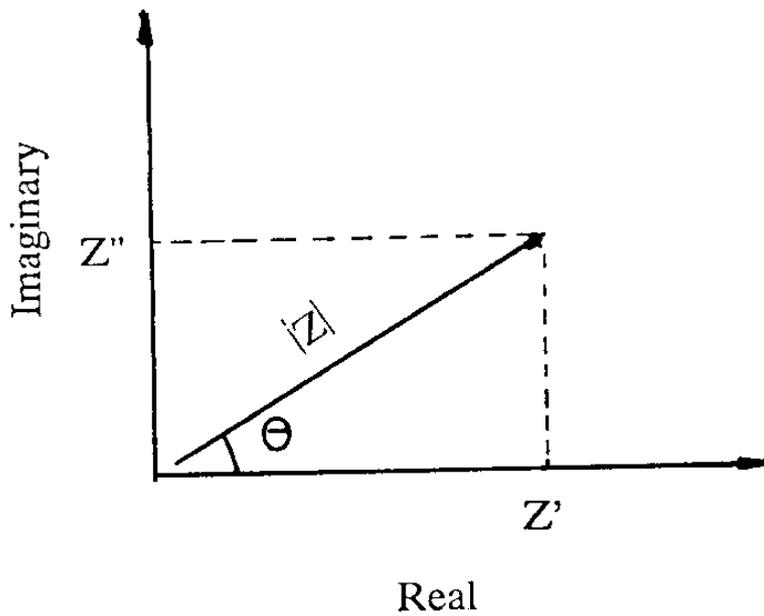


Fig. 14 Impedance vector (Z) on complex plane.

(12) 식에서 ω 를 소거시키면 다음과 같은 원의 방정식을 얻을 수 있다.

$$\left(Z' - R_0 - \frac{R_1}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2$$

이것은 Fig. 15 (b)에서 반원 모양의 arc 로 나타난다. Bode plot 은 impedance 절댓값 ($|Z|$) 과 각주파수 (ω) 의 logarithm 값으로 나타낸 plot 이다. 등가 회로가 Fig. 15 (a) 와 같을 때 $|Z|$ 는 다음과 같이 표현되며,

$$|Z| = \left[\frac{(R_0 + R_1)^2 + R_0^2 (\omega^2 C_1^2 R_1^2)}{1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2} \right]$$

이에 대한 그림은 Fig. 16 과 같다.

Fig. 15 (a) 에 나타낸 등가 회로에서 주파수가 변화함에 따라 각 회로 성분이 impedance 에 기여하는 양상을 고려해 보면 Fig. 15 (b) 와 Fig. 16 에 나타난 Nyquist plot 과 Bode plot 을 이해할 수 있다. 주파수가 아주 낮을 때 ($\omega \rightarrow 0$) 에는 R_1 과 병렬로 연결된 capacitor 의 impedance 값 ($1/j\omega C_1$) 이 무한대에 가까워지므로 전류가 대부분 R_1 을 통하여 흐르게 된다. 따라서 impedance 값은 Nyquist plot 의 반원 오른쪽의 x 절편값인 동시에 Bode plot 의 낮은 주파수에서의 수렴값인 $R_0 + R_1$ 가 된다. 주파수가 증가함에 따라 capacitor 의 impedance 가 작아지므로 이쪽으로도 전류

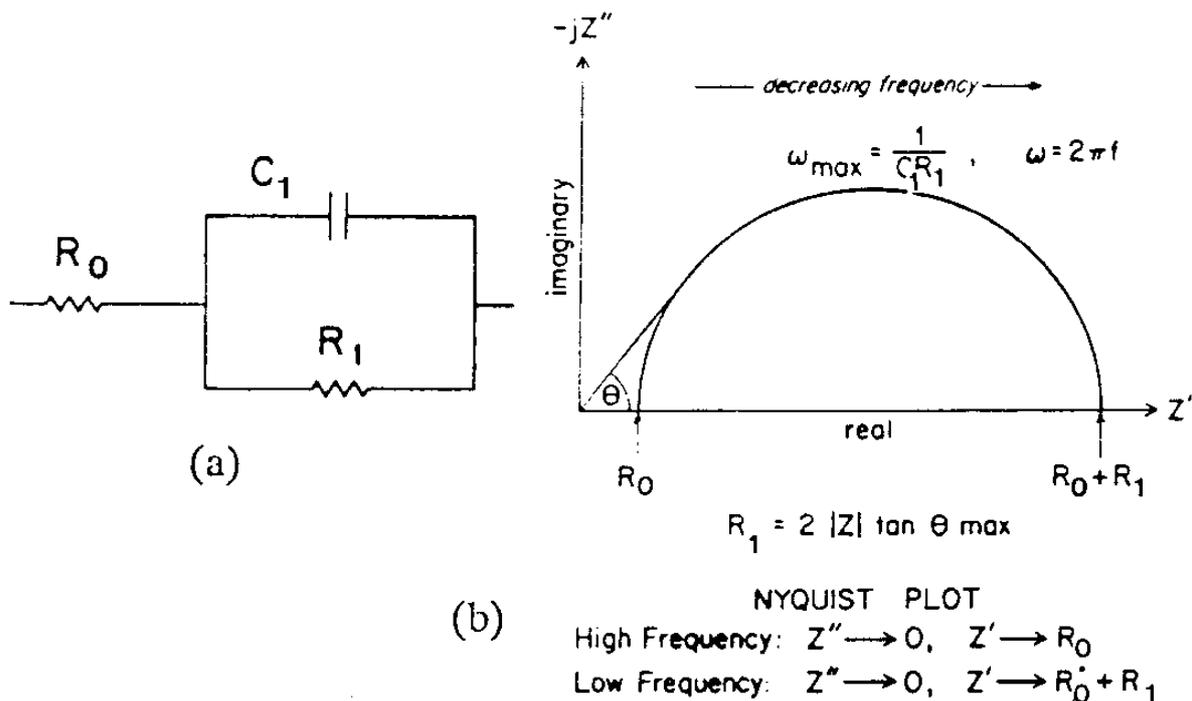


Fig. 15 (a) Equivalent electronic circuit for a simple electrochemical system. (b) AC impedance profile for a simple electrochemical system.

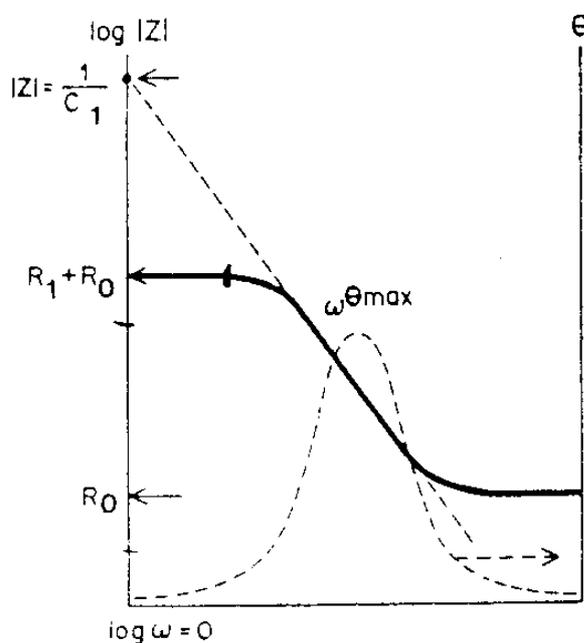


Fig. 16 Bode plots for a simple electrochemical system.

가 흐르기 시작하여 impedance 에 기여하게 된다. 이때 impedance 의 절대 값은 점차로 감소하고 capacitor 에 의한 기여분의 증가로 인해 impedance 의 허수 성분이 늘어나게 된다. 이것은 Nyquist plot 에서 실수축과의 교점들을 제외한 부분과 Bode plot 에서 impedance 의 감소가 일어나는 부분에 해당한다. 주파수가 아주 커지면 capacitor 에 의한 impedance 가 0 에 가까워지므로 대부분의 전류가 capacitor 쪽으로만 흘러 R_0 성분만 나타나는데 여기에 해당하는 부분을 Fig. 15 (b) 와 Fig. 16 에 나타낸 Nyquist plot 과 Bode plot 상에서 쉽게 볼 수 있다.

본 연구에서의 AC impedance 측정은 0.1 N NaOH 용액에서 행하였으며, 용액은 고순도의 중류수를 이용하여 제조하였고, 용존 산소를 제거하기 위하여 12 시간 가량 질소 bubbling 을 행한 후 사용하였다. 주 전극은 Pd 도금된 동판이며, 보조 전극은 platinized platinum, 표준 전극은 Calomel 전극 (SCE) 을 사용하였다. 측정 potential 은 $-0.76 \sim 1.44 V_{SHE}$ 까지 변화시켰으며, AC impedance 는 진폭 5 mV , 주파수 범위 $0.1 \sim 10^4$ Hz 의 교류 전압을 부가하여 각각의 potential 에서 측정하였다. Fig. 17 에 impedance 측정 장치의 개략도를 나타내었으며, Fig. 18 에 사용된 전기 화학 cell 을 나타내었다. AC impedance 측정은 potentiostat (EG&G, Model 273) 와 Lock - in amplifier (EG&G, Model 5208) 를 IBM computer 와 interfacing 하여 이루어졌으며, 모든 측정은 상온에서 행하여졌다.

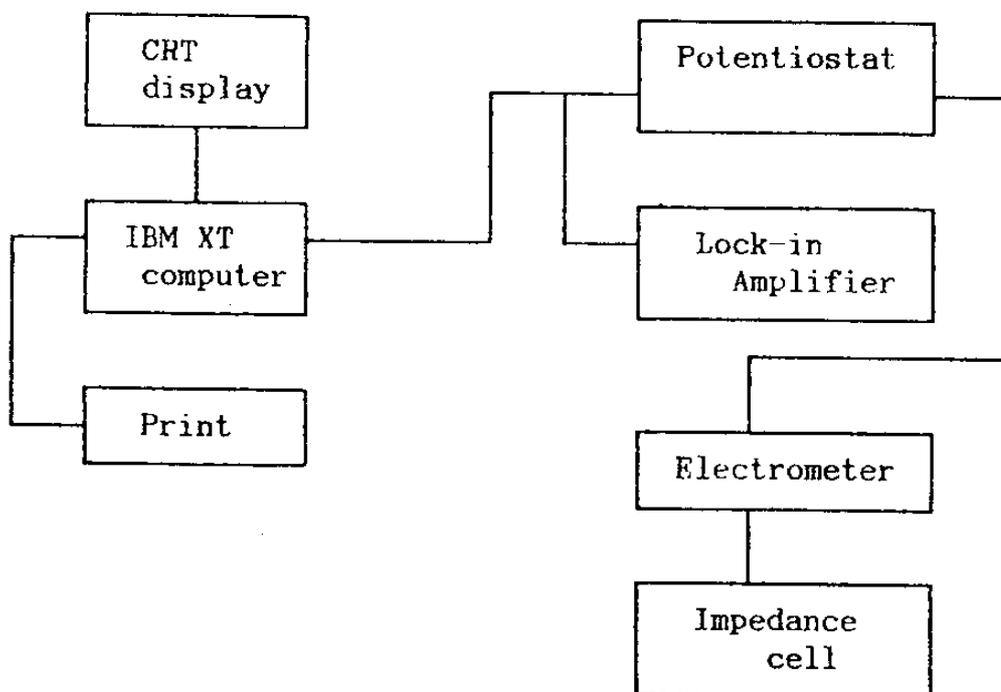


Fig. 17 Schematic diagram of the electrochemical impedance measurement system.

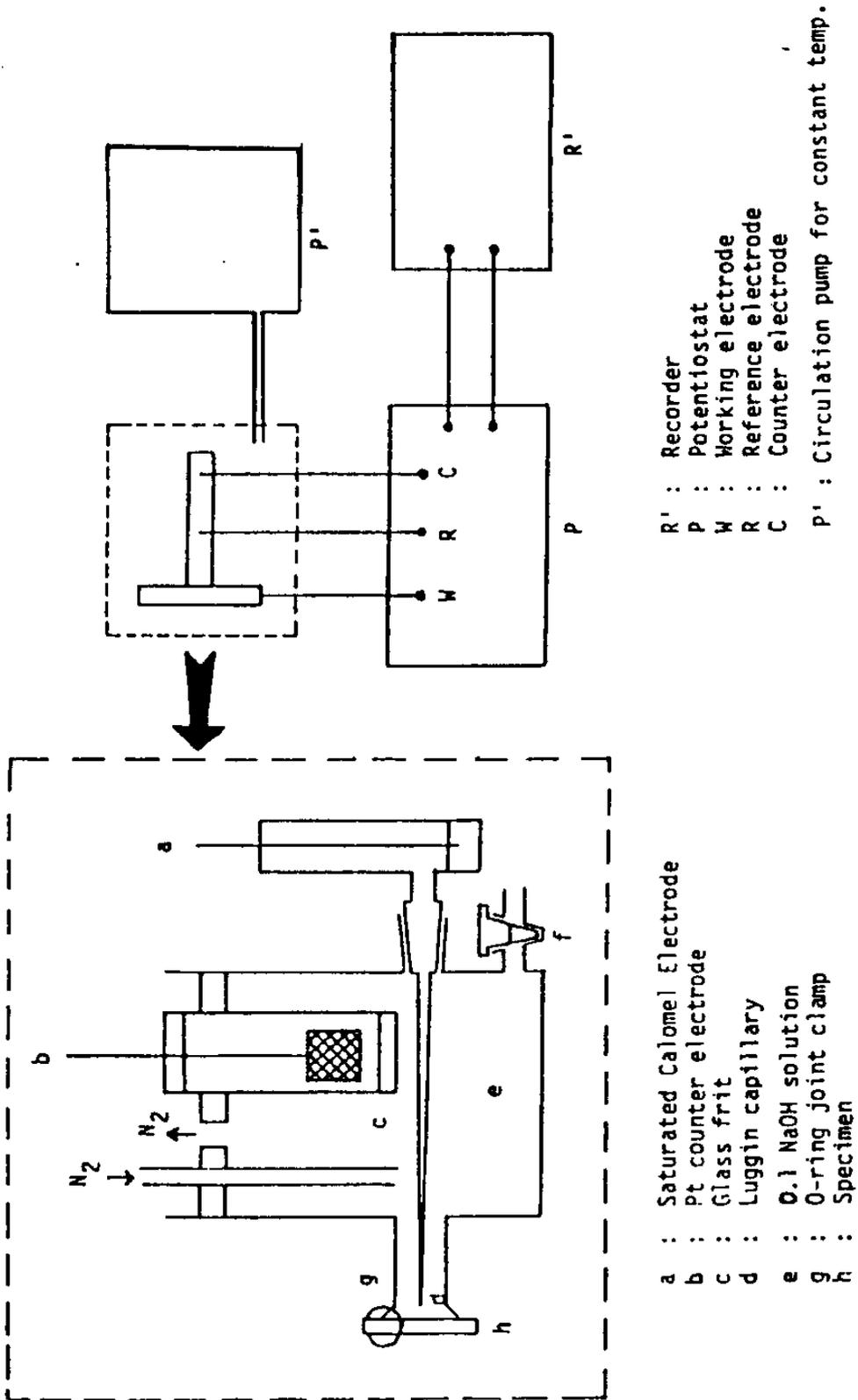
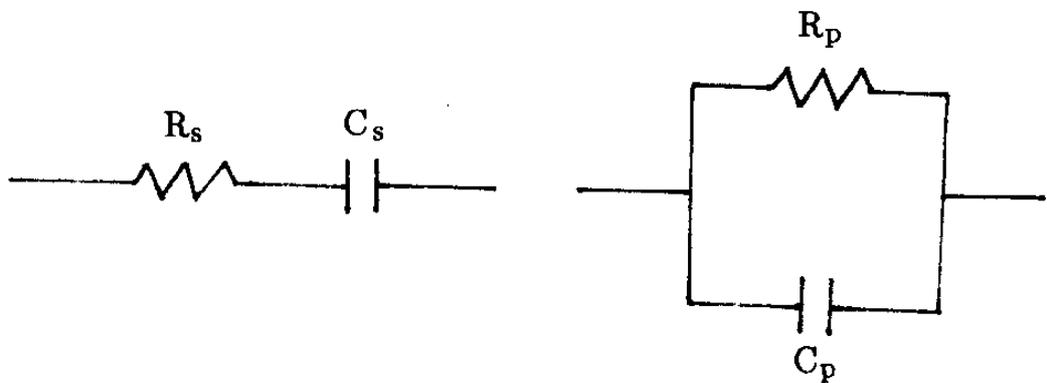


Fig. 18 Schematic diagram of the electrochemical cell used to measure the AC impedance of the electrode.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

AC impedance 측정을 통하여 전기 화학계를 분석할 때 두가지 방법이 있다. 하나는 전체 전기 화학계를 저항과 capacitance 가 직렬로 연결된 회로로 해석하는 방법이다. 이것은 impedance Z 를 사용하여 전기 화학계를 분석한다. 다른 하나는 전체 전기 화학계를 저항과 capacitance 가 병렬로 연결된 회로로 해석하는 방법이다. 이것은 impedance 의 역수인 admittance Y 를 사용하여 전기 화학계를 분석한다. Impedance, admittance 해석시 각 회로 소자는 다음과 같이 나타난다.

resistance :	$Z' = R$	$Z'' = 0$
	$Y' = 1/R$	$Y'' = 0$
capacitance :	$Z' = 0$	$Z'' = \omega C$
	$Y' = 0$	$Y'' = \omega C$
inductance :	$Z' = 0$	$Z'' = -1/\omega L$
	$Y' = 0$	$Y'' = -1/\omega L$



Impedance 와 admittance 의 상호 관계는 다음과 같다.

$$Z = Z' + jZ'' = R_s - \frac{1}{\omega C_s} j \quad (19)$$

$$Y = Y' + jY'' = 1/R_p + \omega C_p j \quad (20)$$

$$\frac{Z'}{Y'} = -\frac{Z''}{Y''} = (Z')^2 + (Z'')^2 = \frac{1}{(Y')^2 + (Y'')^2} \quad (21)$$

Admittance 를 ω ($=2\pi f$) 로 나눈 값을 complex capacitance 라 하며, 본 연구에서는 admittance 와 complex capacitance 를 사용하여 전기 화학계를 분석하고자 하였다.

$$\frac{Y}{\omega} = \frac{Y'}{\omega} + \frac{Y''}{\omega} j = \frac{1}{\omega R_p} + C_p j \quad (22)$$

용액내에 하전된 물질이 전극 표면에 흡착될 경우 전극의 capacitance 가 변화한다. 이것은 다음과 같은 이론적 배경에 근거한다. 전극의 surface charge 는 potential 과 coverage 의 함수 $q = f(E, \theta)$ 이므로 미분식은 식 (23) 과 같다 [13].

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_\theta dE + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E d\theta \quad (23)$$

따라서, 전극의 capacitance 는 식 (24) 로 나타내어 진다.

$$C = \frac{dq}{dE} = \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_\theta + \left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E \frac{d\theta}{dE} \quad (24)$$

여기서, 두번째항은 전극 표면에 흡착된 물질의 coverage 변화에 기인한 capacitance로서 adsorption capacitance로 정의된다.

$$C_{ad} = \left(-\frac{\partial q}{\partial \theta} \right)_E \frac{d\theta}{dE} \quad (25)$$

금속 표면에 흡착된 수소는 금속 원자와 결합하여 dipole을 형성하며, 수소의 흡/탈착과 관련하여 전극의 capacitance가 변화한다. Acid 용액의 경우 수소 흡착 반응은 (26a) 반응에 의하여 진행되며, alkaline 용액의 경우에는 (26b)에 의한다 [16].



전극 표면에 수소의 흡 탈착 반응이 일어날 경우의 전기 화학계에 대하여 Fig. 19와 같은 equivalent circuit이 제안 [17]되었다. Fig. 19에 나타난 equivalent circuit에서 C_d 는 electrical double layer의 capacitance이며, r 는 (26) 반응에 대한 charge transfer resistance를 나타낸다. 이 경우 전극의 admittance는 식 (27)과 같다.

$$Y = j\omega C_d + \{ r + (j\omega C_A)^{-1} \}^{-1} \quad (27)$$

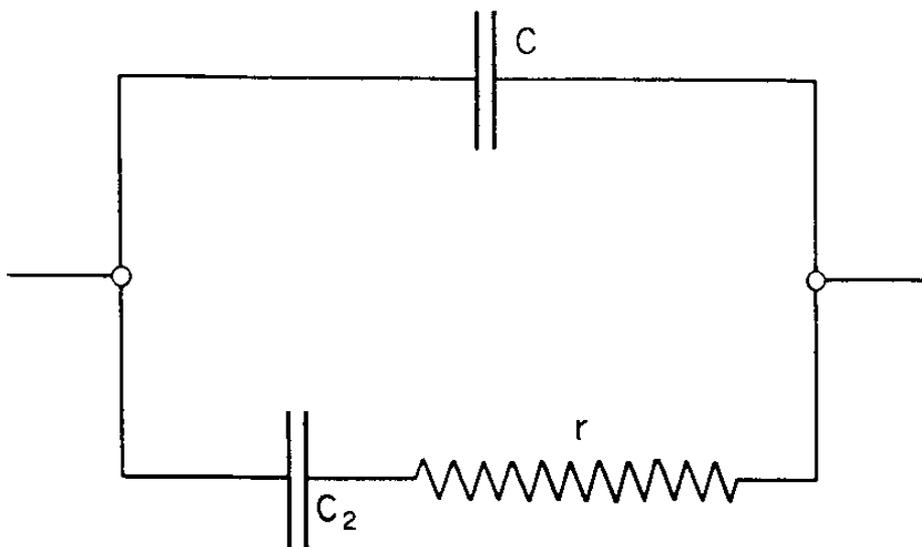


Fig. 19 Equivalent circuit for hydrogen electrode proposed by Dolin and Ershler.

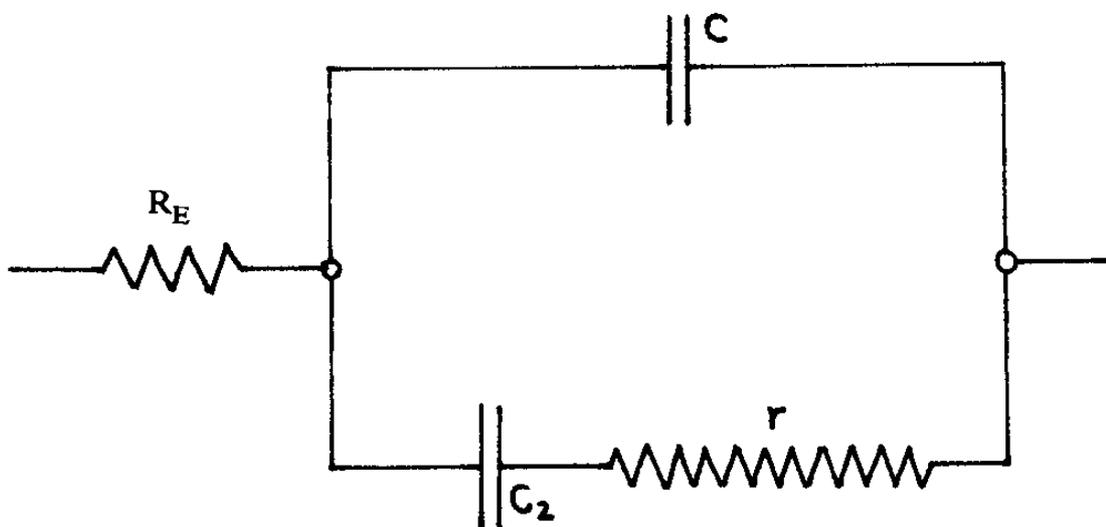


Fig. 20

윗 식을 실수부와 허수부로 나누면 식 (28) 이 된다.

$$Y' = R_p^{-1} = \omega^2 r C_{ad}^2 / (1 + \omega^2 r^2 C_{ad}^2) \quad (28-a)$$

$$Y'' = \omega C_p = \omega \{ C_d + C_{ad} / (1 + \omega^2 r^2 C_{ad}^2) \} \quad (28-b)$$

주파수 f 가 무한대로 접근하면,

$$\begin{aligned} \omega \longrightarrow \infty \quad Y' &\longrightarrow \frac{1}{r} & Y'/\omega &\longrightarrow 0 \\ Y'' &\longrightarrow \infty & Y''/\omega &\longrightarrow C_d \end{aligned} \quad (29)$$

주파수 f 가 0 으로 접근하면,

$$\begin{aligned} \omega \longrightarrow 0 \quad Y' &\longrightarrow 0 & Y'/\omega &\longrightarrow 0 \\ Y'' &\longrightarrow 0 & Y''/\omega &\longrightarrow C_d + C_{ad} \end{aligned} \quad (30)$$

와 같은 근사식을 얻을 수 있다. 식 (28) 에서 ω 항을 소거하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$C_p = -C_{ad} r R_p^{-1} + (C_d + C_{ad}) \quad (31)$$

따라서, 전기 화학계가 Fig. 19 에 나타낸 equivalent circuit 을 만족할 경우 R_p^{-1} vs. C_p , 즉 Y' vs. Y''/ω plot 은 직선성을 나타내며, Y''/ω 축 절편 이 $C_d + C_{ad}$, slope 는 $r C_{ad}$ 값이 된다.

Fig. 19 에 나타낸 equivalent circuit 은 solution resistance 가 고려 되지 않았다. 실제 모든 전기 화학 cell 의 impedance 는 solution resistance R_E 항을 포함하고 있으므로, 이것을 고려하면, equivalent circuit 은 Fig. 20 와 같이되며, 식 (27) 은 식 (32) 로 된다.

$$Y = [R_E + [j\omega C_d + \{ r + (j\omega C_{ad})^{-1} \}^{-1}]^{-1}]^{-1} \quad (32)$$

윗식의 실수부와 허수부는 각각 다음과 같이 나타난다.

$$Y' = R_p^{-1} = \frac{\omega^2 \{ R_E \omega^2 L^2 - L + K (K R_E + r C_{ad}) \}}{(R_E \omega^2 L - 1)^2 + (K R_E + r C_{ad}) \omega^2} \quad (33-a)$$

$$Y'' = \omega C_p = \frac{\omega \{ K - R_E K \omega^2 L + \omega^2 L (K R_E + r C_{ad}) \}}{(R_E \omega^2 L - 1)^2 + (K R_E + r C_{ad}) \omega^2} \quad (33-b)$$

여기서, $K = C_{ad} + C_d$, $L = C_{ad} C_d r$ 이다.

주파수 f 가 무한대로 접근하면,

$$\begin{aligned}
\omega \longrightarrow \infty & \quad Y' \longrightarrow -\frac{1}{R_E} & \quad Y'/\omega \longrightarrow 0 \\
& \quad Y'' \longrightarrow 0 & \quad Y''/\omega \longrightarrow 0
\end{aligned} \tag{34}$$

주파수 f 가 0 으로 접근하면,

$$\begin{aligned}
\omega \longrightarrow 0 & \quad Y' \longrightarrow 0 & \quad Y'/\omega \longrightarrow 0 \\
& \quad Y'' \longrightarrow 0 & \quad Y''/\omega \longrightarrow C_d + C_{ad}
\end{aligned} \tag{35}$$

이 된다. 따라서, 인가 전위를 변화시키며 낮은 주파수에서 Y''/ω 를 측정하면, 인가 전위에 따른 이온의 흡/탈착 과정에 따른 adsorption capacitance 변화를 알 수 있다.

Fig. 21 은 0.1 N NaOH 용액중에서 각기 다른 인가 전위를 가하여 Pd 전극의 impedance 를 측정 한 후 동일 주파수에서의 Y''/ω 를 인가 전위에 따라 plot 한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $-0.16 \sim 0.24 V_{SHE}$ 인가 전위 영역에서 전기 화학 cell 의 parallel capacitance 값이 최소를 나타내었다. 인가 전위에 무관하게 일정한 capacitance 값이 나타나는 영역을 double layer region [16] 이라 한다. 이 영역에서 전극과 double layer 는 이상적인 parallel-plate capacitor 로 생각할 수 있다. Fig. 19 의 equivalent circuit 의 경우, 식 (29) 에서 알 수 있듯이 고주파수 영역에서 Y''/ω 는 double layer capacitance 값에 접근한다. 실제 측정된 cell impedance 에는 solution

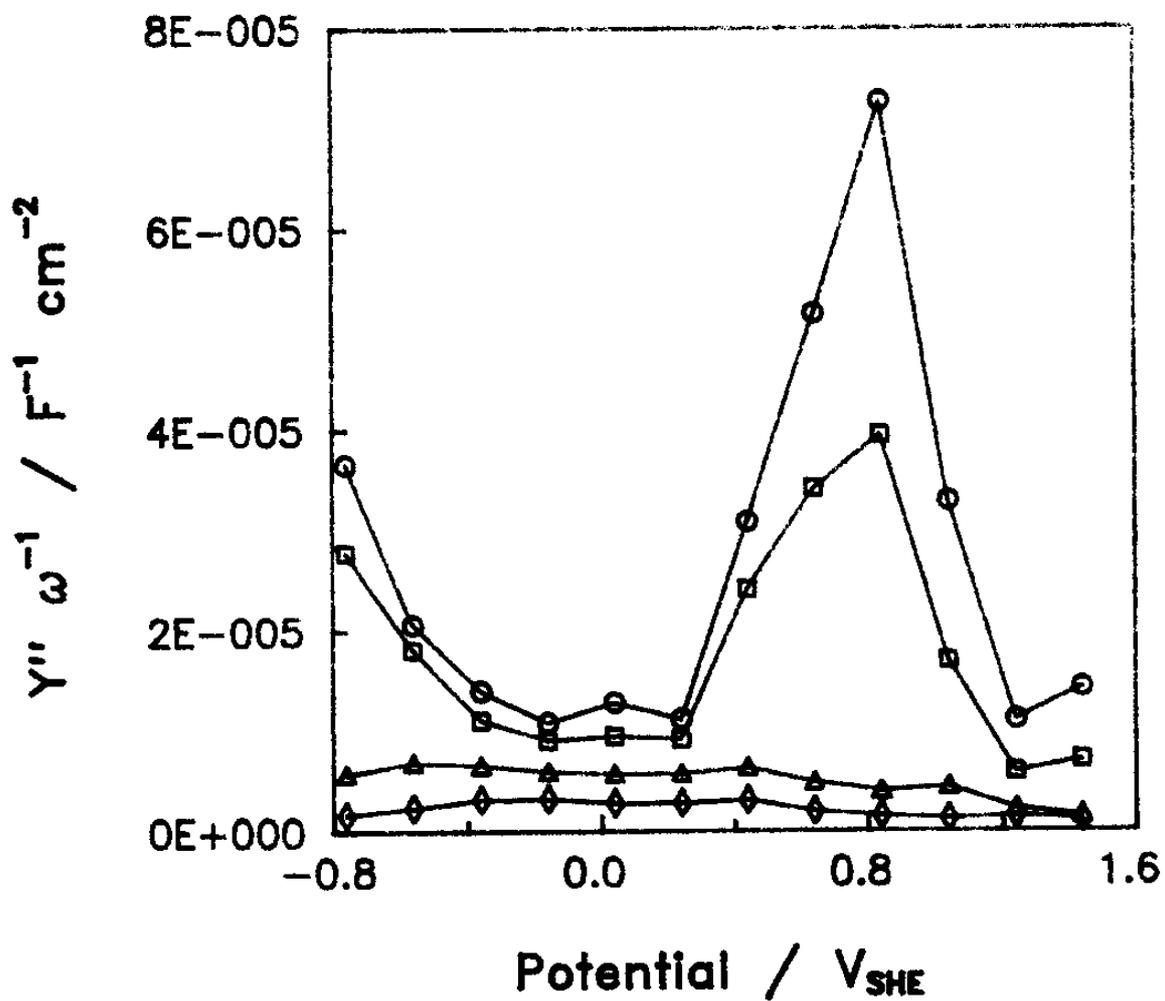


Fig. 21 Parallel capacitance (Y''/ω) vs. potential curves on Pd obtained in 0.1 N NaOH solution at various frequencies : ○ , 0.5 Hz ; □ , 4.7 Hz ; △ , 40 Hz ; ◇ , 100 Hz.

resistance 가 포함되어 있으므로 다음과 같은 vectorial subtraction 방법을 통하여

$$Y' = \frac{-Z'}{(Z' - R_E)^2 + (Z'')^2}$$

$$Y'' = \frac{Z''}{(Z' - R_E)^2 + (Z'')^2} \quad (36)$$

solution resistance 를 보정하고, Y''/ω vs. frequency plot 상에서 주파수가 무한대로 증가함에 따라 수렴하는 값으로 부터 electrical double layer capacitance 값을 측정하였다. 그 결과 double layer capacitance C_d 값은 약 $7 \mu\text{Fcm}^{-2}$ 이었다.

Fig. 22 은 $-0.76 \sim 0.24 V_{\text{SHE}}$ 의 인가 전위 영역에서 측정된 impedance 를 Y' vs. frequency 로 나타낸 것이다. 전 인가 전위 영역에서 frequency 가 0 으로 접근함에 따라 Y' 값은 0 으로 접근 하였으며, frequency 가 무한대로 접근함에 따라 Y' 값은 R_E^{-1} 에 수렴하였다. 이것은 식 (34) 에 나타낸 것과 잘 일치하고 있다.

Fig. 23 은 $-0.76 \sim 0.24 V_{\text{SHE}}$ 의 인가 전위 영역에서 측정된 impedance 를 Y''/ω vs. frequency 로 나타낸 것이다. Frequency 가 무한대로 접근함에 따라 Y''/ω 값은 0 으로 수렴하였고, frequency 가 0 으로 접근함에 따라 Y''/ω 값은 계속 증가하는 양상을 나타내었다. 이것은 식

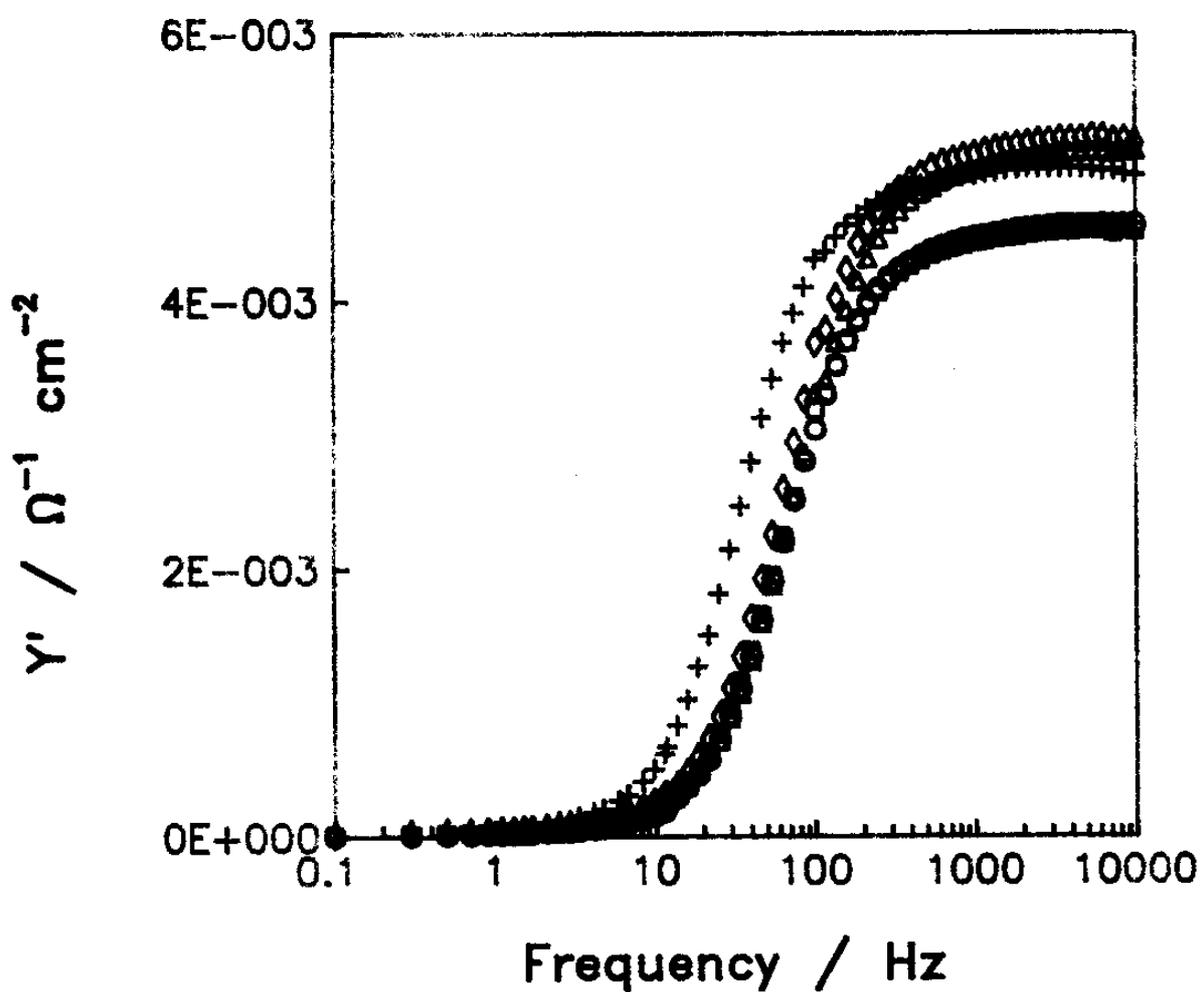


Fig. 22 Parallel conductance Y' vs. frequency at various potentials
: \circ , $0.24 V_{SHE}$; \square , $0.04 V_{SHE}$; Δ , $-0.16 V_{SHE}$; \diamond , $-0.36 V_{SHE}$; $+$, $-0.56 V_{SHE}$.

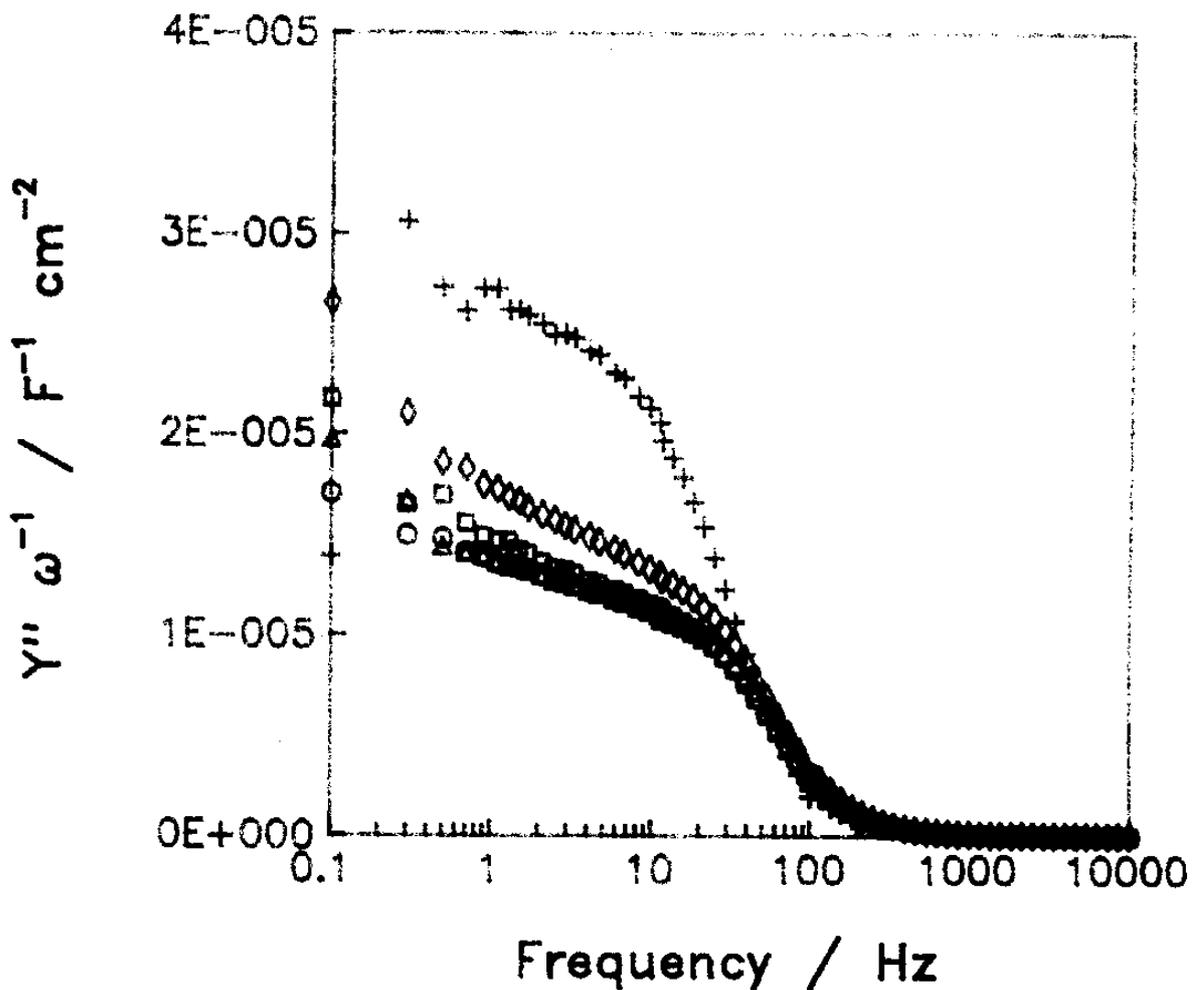


Fig. 23 Parallel capacitance Y''/ω vs. frequency at various potentials : \circ , $0.24 V_{SHE}$; \square , $0.04 V_{SHE}$; Δ , $-0.16 V_{SHE}$; \diamond , $-0.36 V_{SHE}$; $+$, $-0.56 V_{SHE}$.

(35) 에 나타난 이론적 결과와 상치되는 것으로서, 낮은 주파수 영역에서는 Fig. 20 에 나타난 equivalent circuit 으로 부터 deviation 이 일어나는 것을 나타내고 있다.

Fig. 19 에 나타난 equivalent circuit 이 Pd 전극상에서 일어나는 이온의 흡/탈착 과정에 적합한 지 알아보기 위하여 $-0.16 \sim 0.24$ V_{SHE} 인가 전위 영역에서 측정된 impedance 를 Y' vs. Y''/ω 로 plot 한 결과를 Fig. 24 에 나타내었다. 넓은 주파수 영역에 걸쳐 (31) 관계식이 만족 되었으나, 고 주파수 영역과 저 주파수 영역에서 deviation 이 일어남을 알 수 있다. 고 주파수 영역에서의 deviation 은 Fig. 19 에 나타난 equivalent circuit 이 solution resistance 를 고려하지 않은 것에 기인하며, 저 주파수 영역에서 나타나는 deviation 은 Fig. 20 에 나타난 equivalent circuit 상에는 고려되지 않은 또 다른 circuit component 가 존재한다는 것을 나타내고 있다.

Llopis [18] 등은 전극 반응의 kinetics 에 adsorption 과정이 포함되어 있는 전기 화학계의 equivalent circuit 은 Fig. 25 와 같다고 제안하였다. 여기서, C_{ad} 는 전극에 흡착된 species 의 양을 나타내는 adsorption capacitance 이고, r_a 는 adsorption rate 를 나타내는 kinetic parameter k_{ad} 의 역수에 비례하는 adsorption resistance 이며, Z_w 는 adsorbing species 의 mass transfer 에 대한 저항, 즉 Warburg impedance 를 의미한다. Circuit 의 total admittance 는 다음식과 같다.

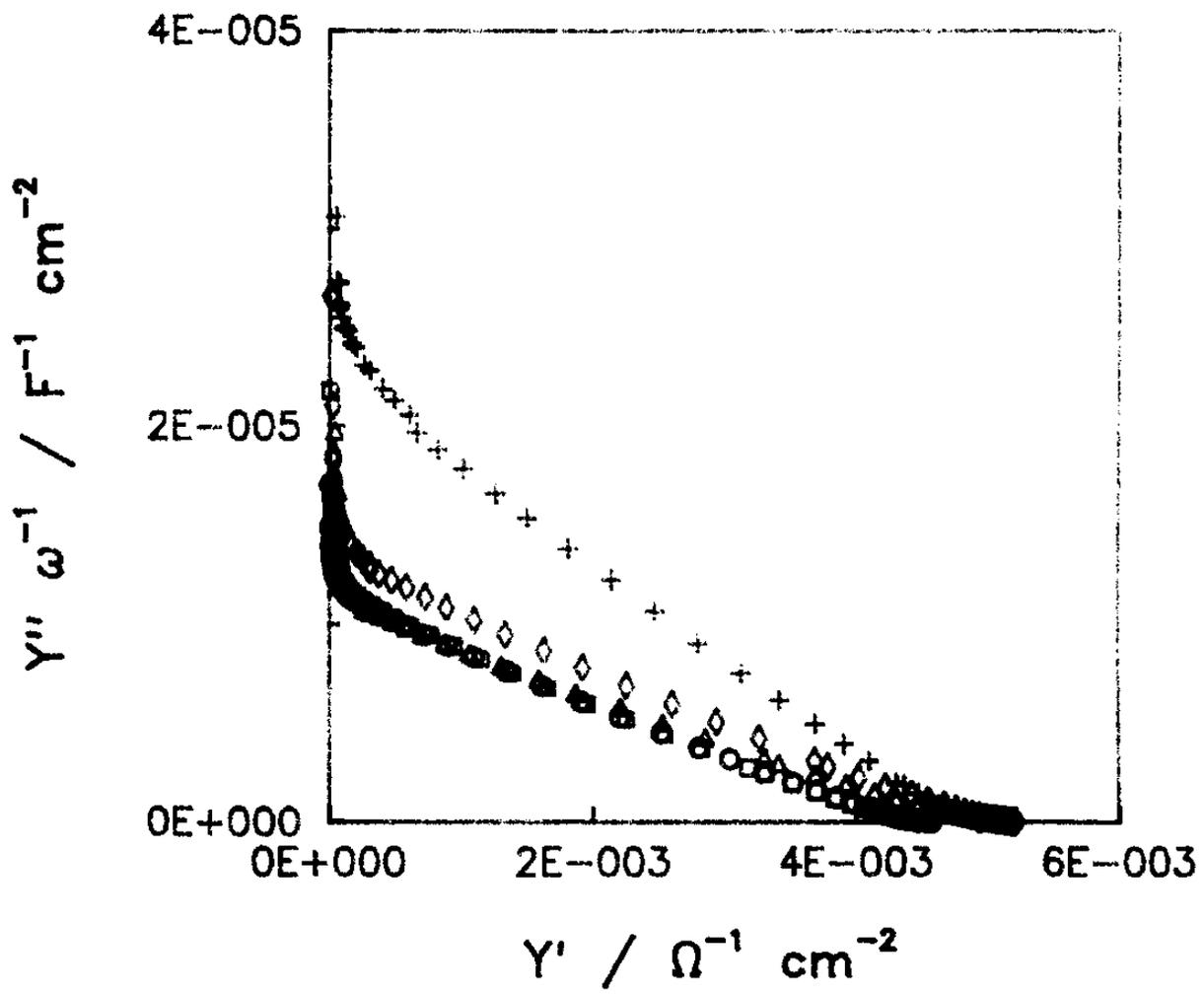


Fig. 24 Parallel conductance Y' vs. parallel capacitance measured at various potentials : \circ , $0.24 \text{ V}_{\text{SHE}}$; \square , $0.04 \text{ V}_{\text{SHE}}$; Δ , $-0.16 \text{ V}_{\text{SHE}}$; \bullet , $-0.36 \text{ V}_{\text{SHE}}$; $+$, $-0.56 \text{ V}_{\text{SHE}}$.

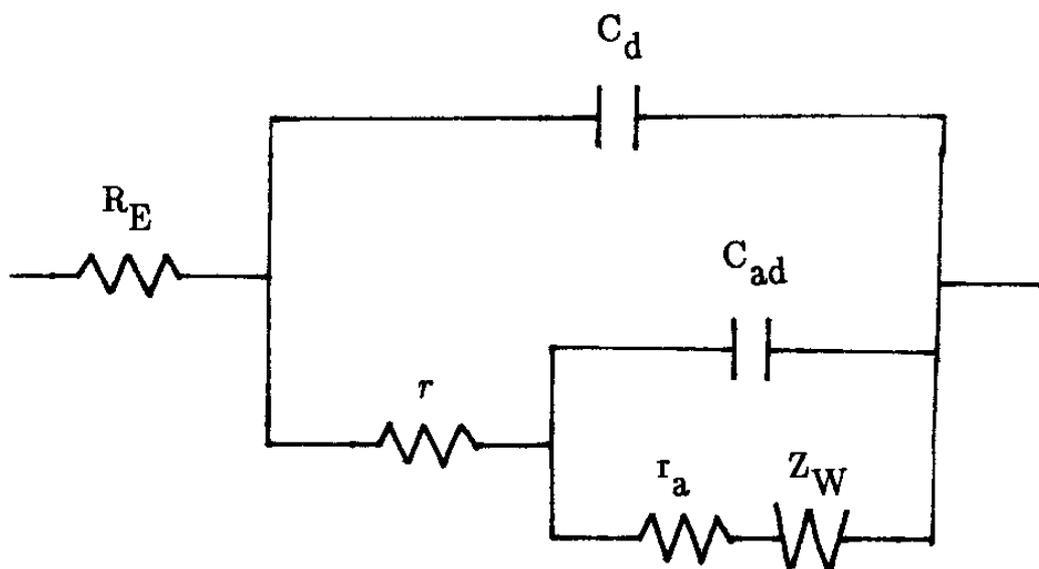


Fig. 25 Equivalent circuit proposed by Llopis et al for the electrochemical system associated with adsorption / desorption process.

$$Y = [R_E + [j\omega C_d + [r + [j\omega C_{ad} + \{r_a + Z_W\}^{-1}]^{-1}]^{-1}]^{-1} \quad (37)$$

여기서, $Z_W = Z_W' - Z_W''j = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j)$

σ 는 Warburg impedance coefficient 이다.

Fig. 26 은 equivalent circuit 이 Fig. 25 에 나타낸 것과 같을 경우, Y''/ω vs. Y'/ω plot 상에서 charge transfer resistance 가 변할 경우에 (37) 식에 의하여 이론적으로 계산된 complex admittance 변화를 나타낸다. Fig. 27 는 C_{ad} 변화에 따른 complex admittance 변화를 나타내고 있으며, Fig. 28 은 adsorption rate 변화에 따른 complex admittance 의 변화를 나타내고 있다. Fig. 29 는 Warburg impedance coefficient 변화에 따른 complex admittance 의 변화를 나타내고 있다.

0.1 N NaOH 용액내에서 Pd 전극 계면에서 일어나는 전기 화학계에 대한 Y''/ω vs. Y'/ω plot 결과를 Fig. 25 에 나타낸 equivalent circuit 에 의거하여 분석하기 위하여 computer 를 이용하여 curve fitting 을 행하였다. Non-linear least square fitting [19] 시 deviation parameter S 는 (38) 식 으로 나타내어지며, 고 주파수 영역에서의 data fitting 에 정확도를 부여하기 위하여 weighting factor 는 $W_i = 1 / |Y_{exp}/\omega|^2$ 로 부여 하였다.

$$S = \sum_i W_i \left[\left(\frac{Y'_{exp}}{\omega_i} - \frac{Y'_{th}}{\omega_i} \right)^2 + \left(\frac{Y''_{exp}}{\omega_i} - \frac{Y''_{th}}{\omega_i} \right)^2 \right] \quad (38)$$

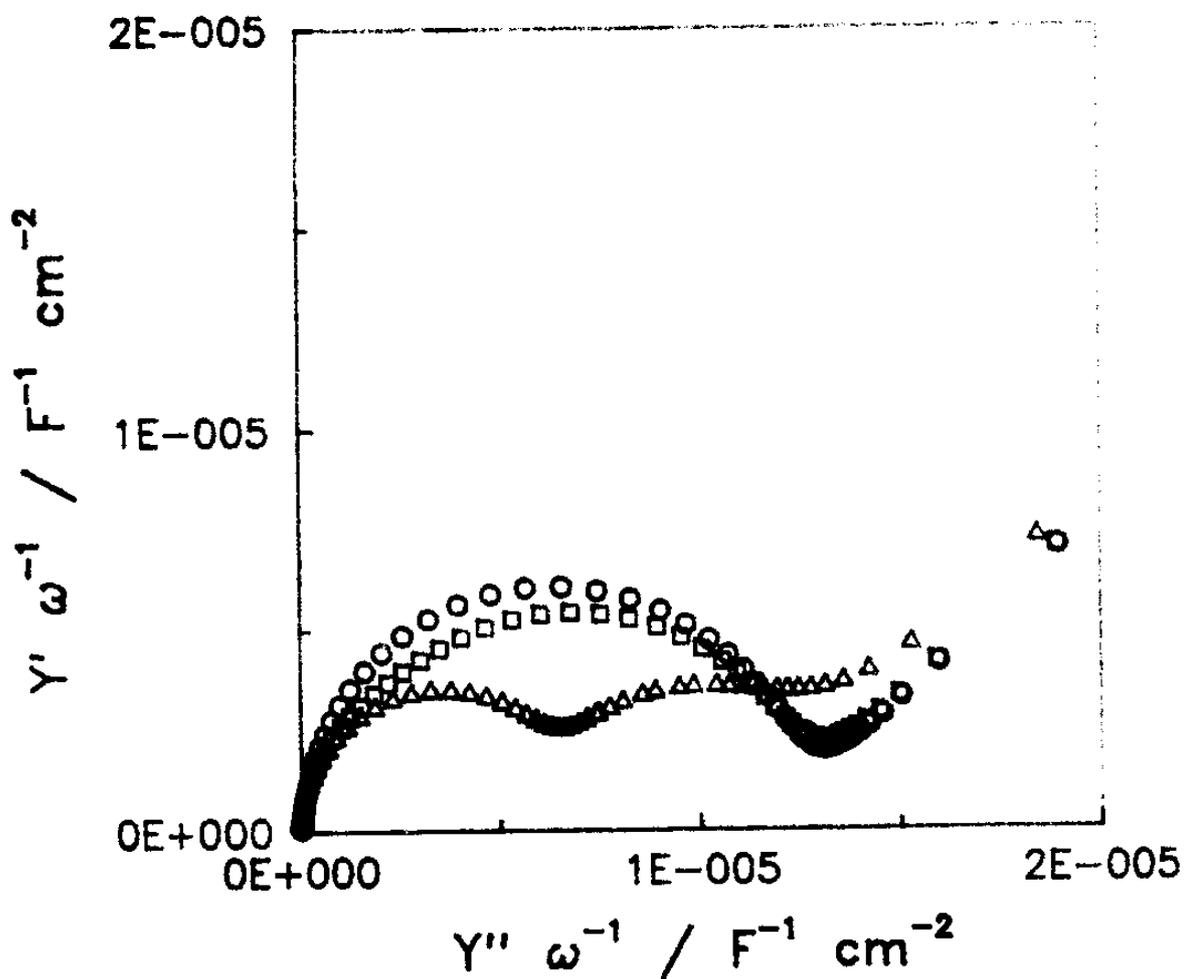


Fig. 26 The dependence of complex capacitance, Y''/ω vs. Y'/ω , curve on the value of charge transfer resistance r : $R_E = 200$, $C_d = 7$, $C_{ad} = 5$, $r_a = 0$, $\sigma = 90000$, \circ ; $r = 100$, \square ; $r = 500$, Δ ; $r = 5000$.

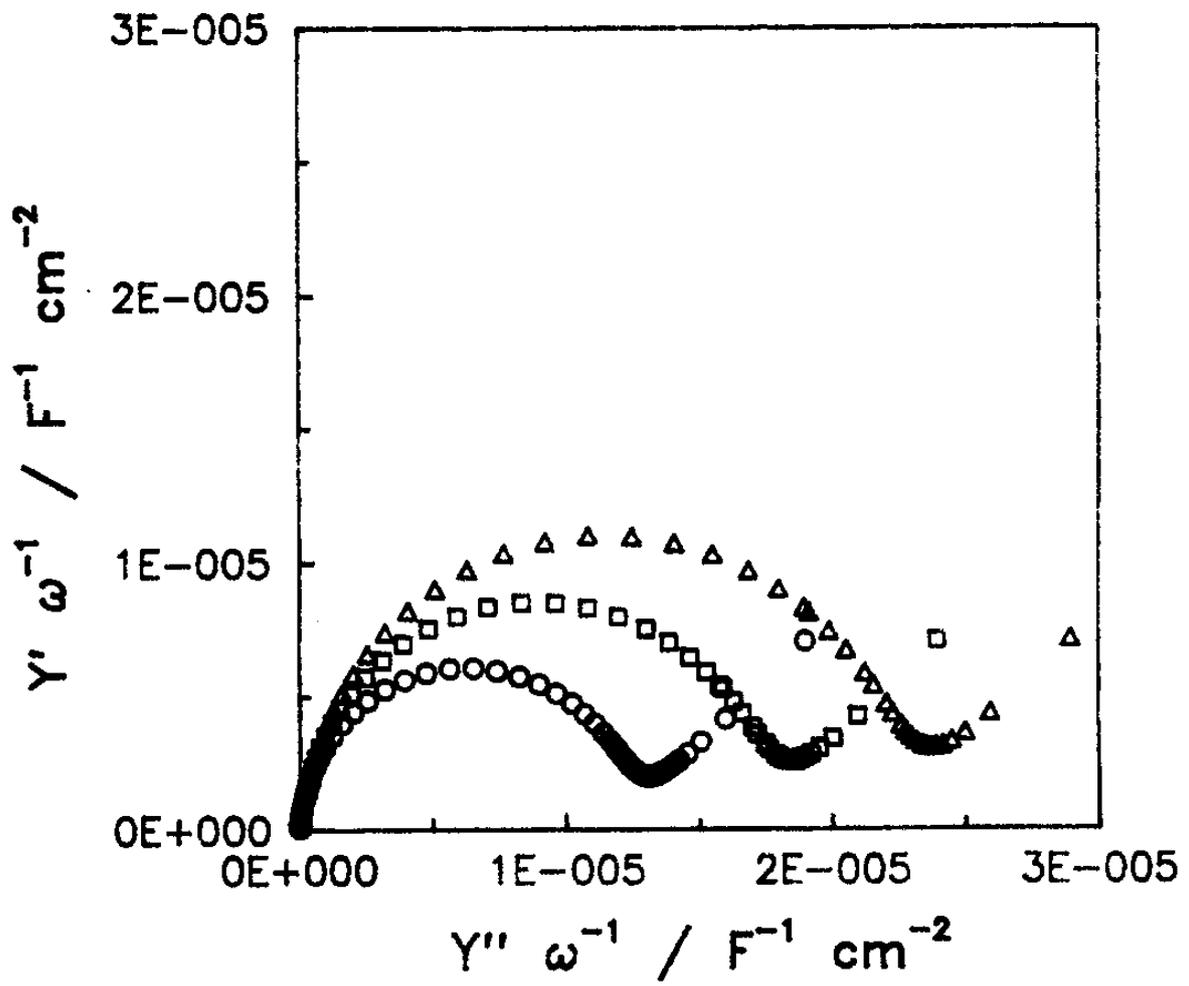


Fig. 27 The dependence of complex capacitance, Y''/ω vs. Y'/ω , curve on the value of adsorption capacitance C_{ad} : $R_E = 200$, $C_d = 7$, $\tau = 100$, $r_a = 0$, $\sigma = 90000$, \circ ; $C_{ad} = 5$, \square ; $C_{ad} = 10$, Δ ; $C_{ad} = 15$.

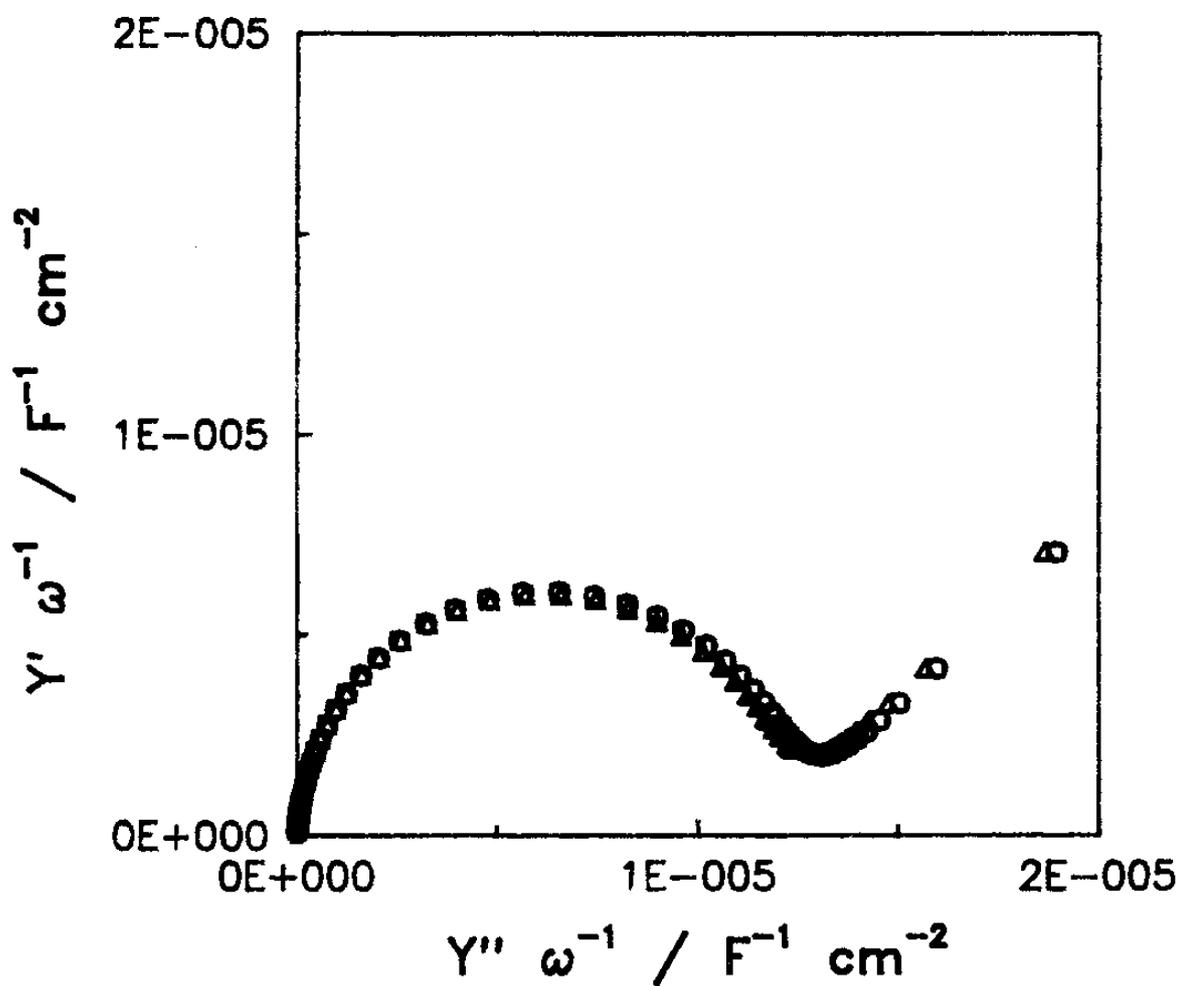


Fig. 28 The dependence of complex capacitance, Y''/ω vs. Y'/ω , curve on the value of adsorption resistance r_a : $R_E = 200$, $C_d = 7$, $C_{ad} = 5$, $C_{ad} = 5$, $\sigma = 90000$, \circ ; $r_a = 0$, \square ; $r_{ad} = 500$, Δ ; $r_{ad} = 5000$.

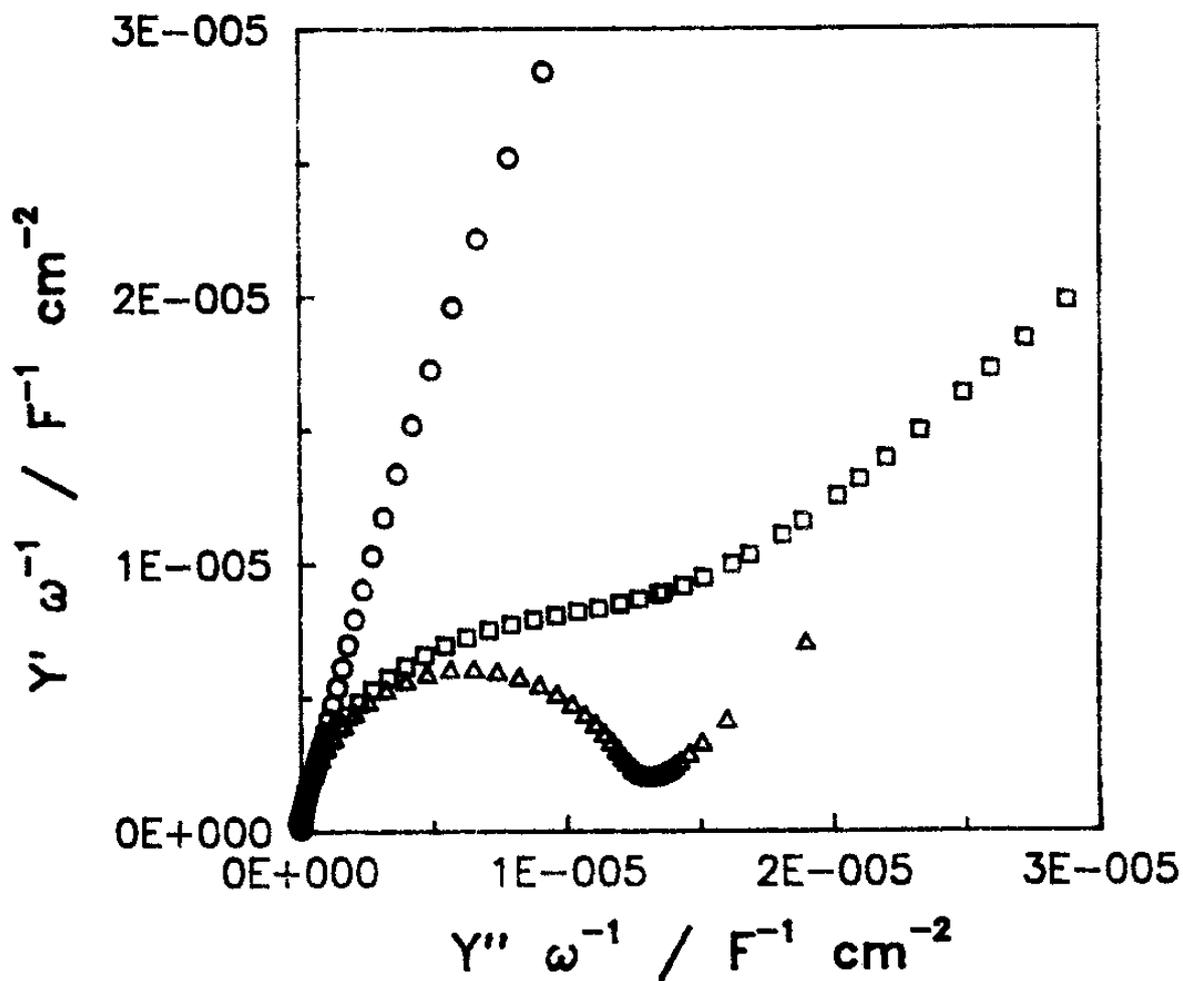


Fig. 29 The dependence of complex capacitance, Y''/ω vs. Y'/ω , curve on the value of Warburg coefficient σ : $R_E = 200$, $C_d = 7$, $C_{ad} = 5$, $r = 100$, $r_a = 0$, \circ ; $\sigma = 1000$, \square ; $\sigma = 10000$, Δ ; $\sigma = 90000$.

Fig. 30 는 $0.04 V_{SHE}$ 인가 전위에서 얻어진 Y''/ω vs. Y'/ω curve 와 curve fitting 에 의하여 얻어진 이론치와의 비교를 나타내고 있다. 그림에 서 볼 수 있듯이 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 실험치 와 이론치는 Y' vs. frequency (Fig. 31) 와 Y''/ω vs. frequency (Fig. 32) plot 상에서도 역시 잘 만족되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 33, Fig. 34, Fig. 35 은 anodic 영역인 $0.44 V_{SHE}$ 인가 전위 에서 얻어진 실험치와 이론치의 Y''/ω vs. Y'/ω , Y' vs. frequency, Y''/ω vs. frequency plot 을 나타낸 것으로 Fig. 25 에 나타낸 equivalent circuit 이 잘 만족되고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 36 은 $-0.76 \sim 0.24 V_{SHE}$ 인가 전위 영역에서 얻어진 Pd 전 극의 Y''/ω vs. Y'/ω plot 을 나타내고 있다. Fig. 37 는 $0.44 \sim 1.44 V_{SHE}$ 인가 전위 영역에서 얻어진 Y''/ω vs. Y'/ω plot 을 나타내고 있다. $0.1 N NaOH$ 용액내에서 인가 전위에 따른 Pd 전극 표면의 전기 화학계의 변 화를 알아 보기 위하여, 각각에 대하여 curve fitting 을 행하여 circuit component 값을 분리 하였다. Fig. 38 에 그 결과 얻어진 adsorption capacitance C_{ad} 값을 각 인가 전위에 대하여 plot 하였다.

Pd 전극에서 인가 전위에 따른 solid substance 의 equilibrium potential 은 다음과 같다.

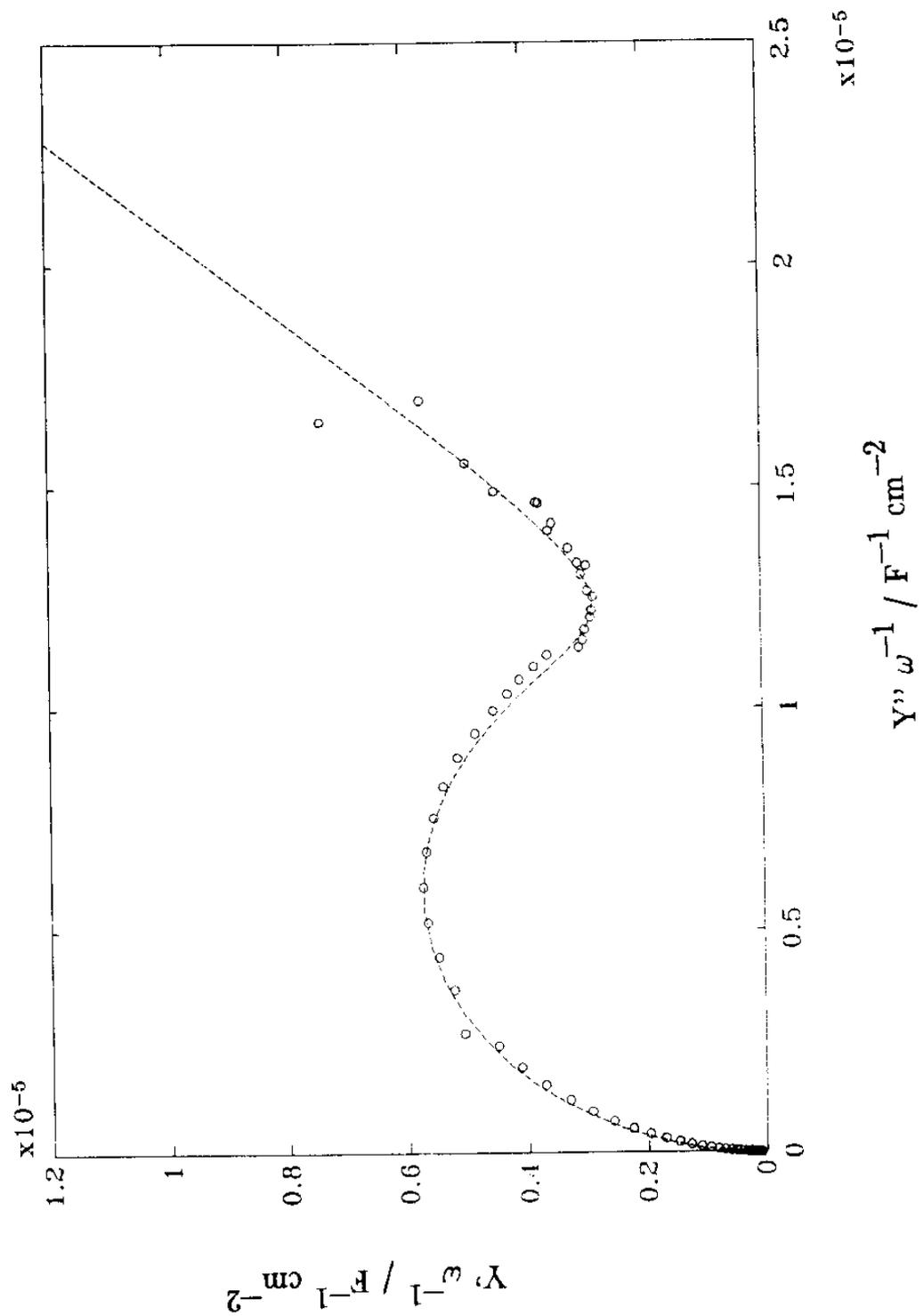


Fig. 30 Complex capacitance representation, Y''/ω vs. Y'/ω plot :
 o , experimental results in 0.1 N NaOH at 0.04 V_{SHE} ; ---
 — , theoretical curve obtained from computer calculation.

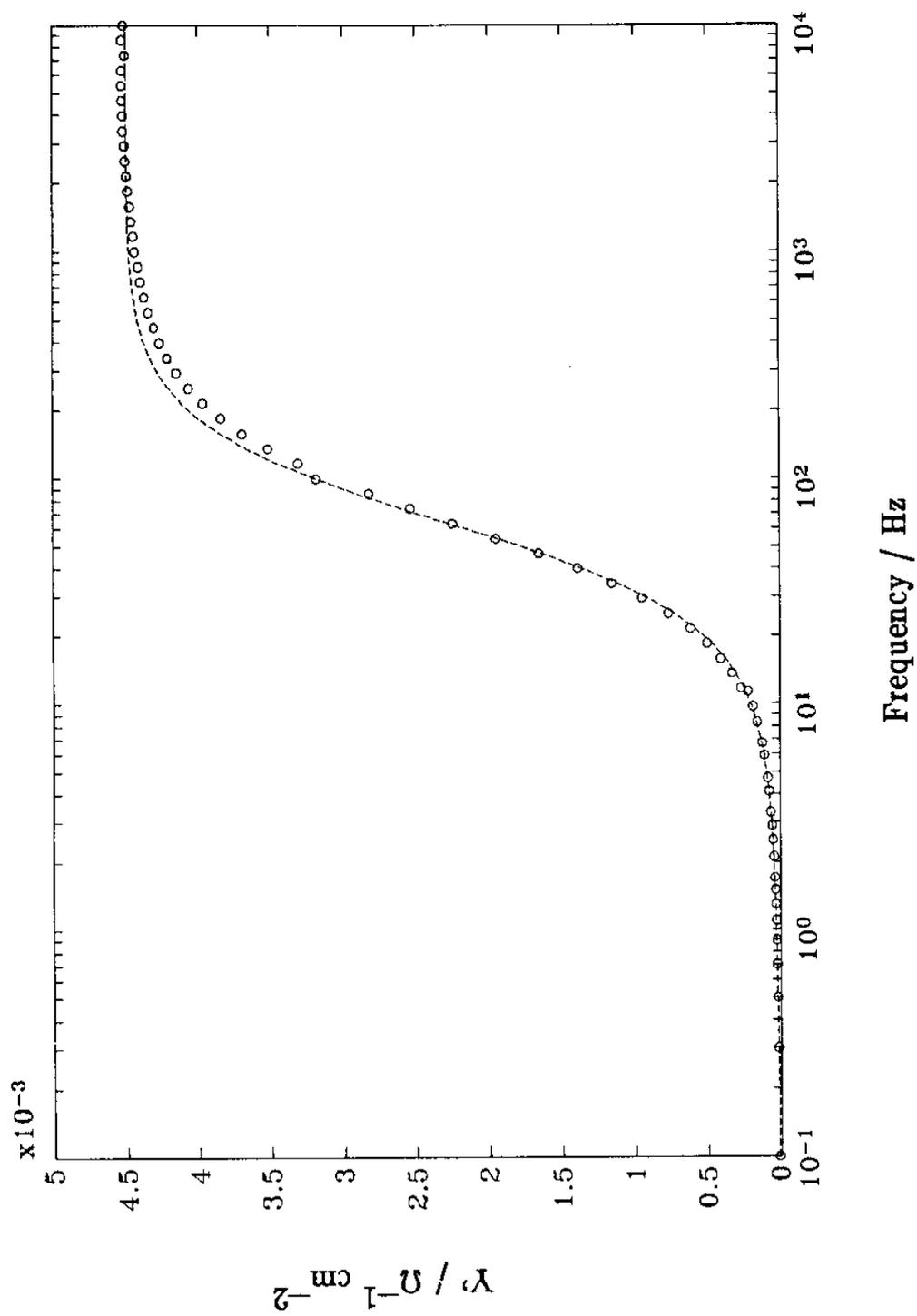


Fig. 31 Parallel conductance vs. frequency plot : \circ , experimental results in 0.1 N NaOH at 0.04 V_{SHE} ; - - - , theoretical curve obtained from computer calculation.

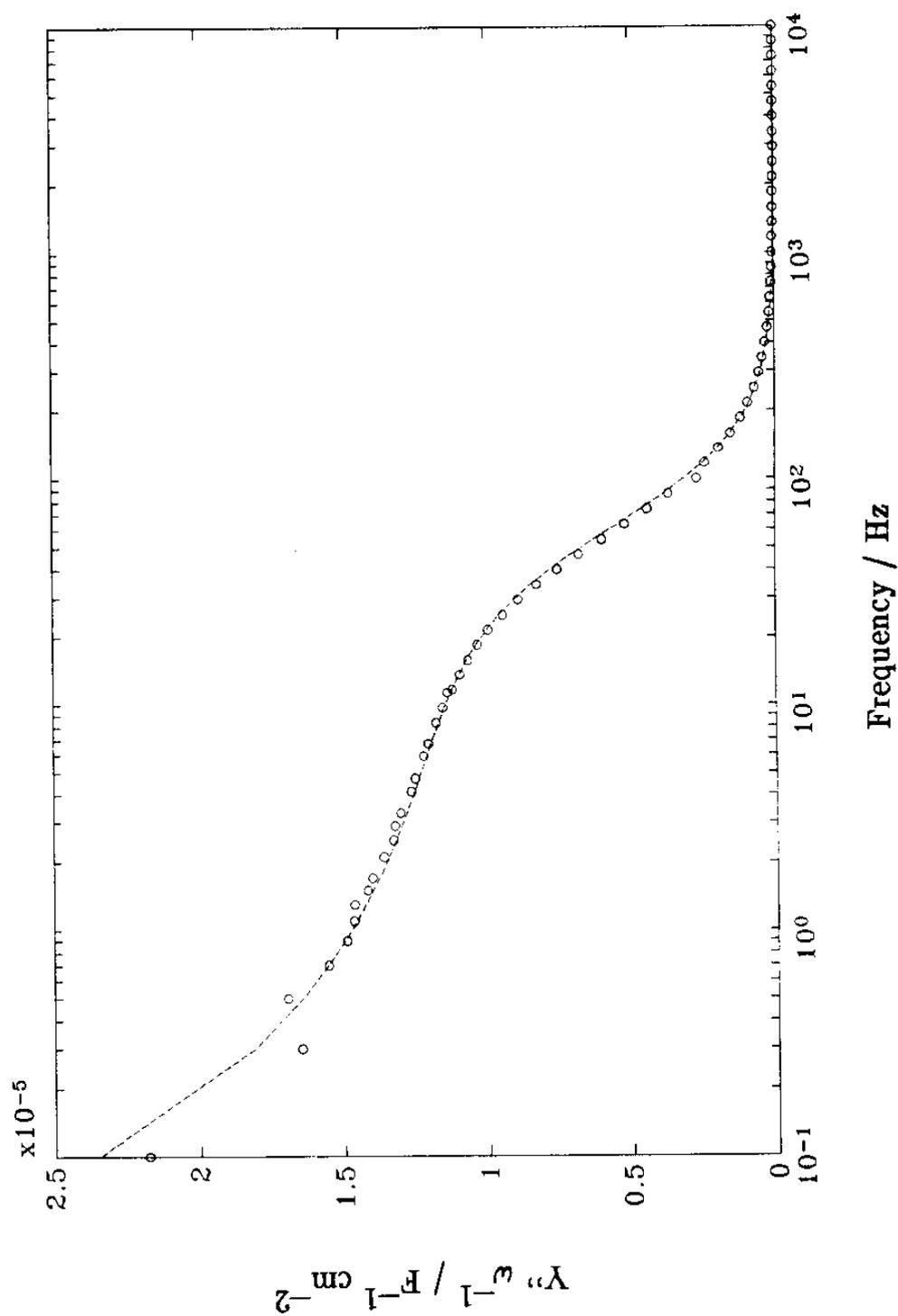


Fig. 32 Parallel capacitance vs. frequency plot : o , experimental results in 0.1 N NaOH at 0.04 V_{SHE} ; - - - , theoretical curve obtained from computer calculation.

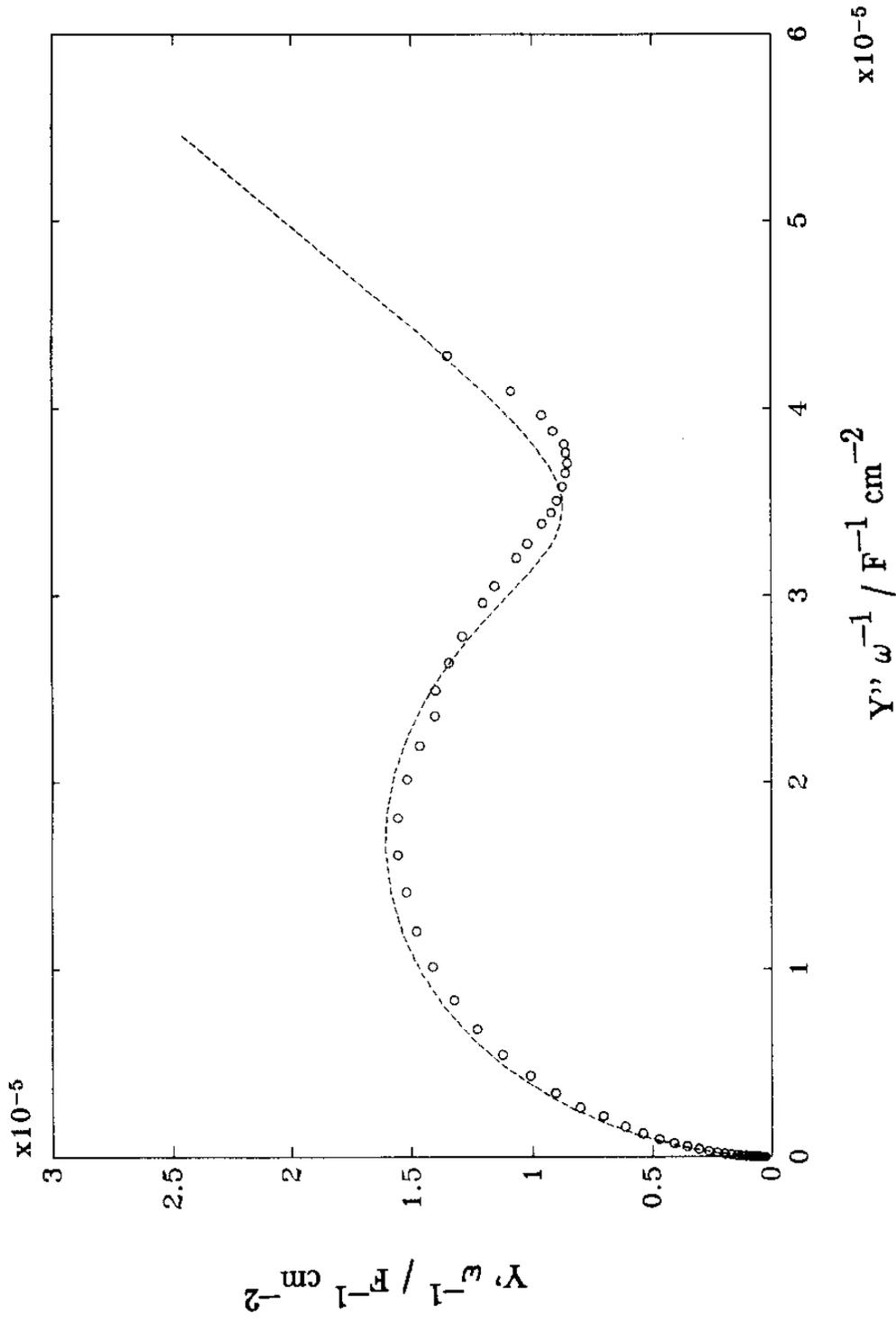


Fig. 33 Complex capacitance representation, Y''/ω vs. Y'/ω plot :
 o , experimental results measured 0.1 N NaOH at 0.44
 V_{SHE} ; - - - , theoretical curve obtained from computer
 calculation.

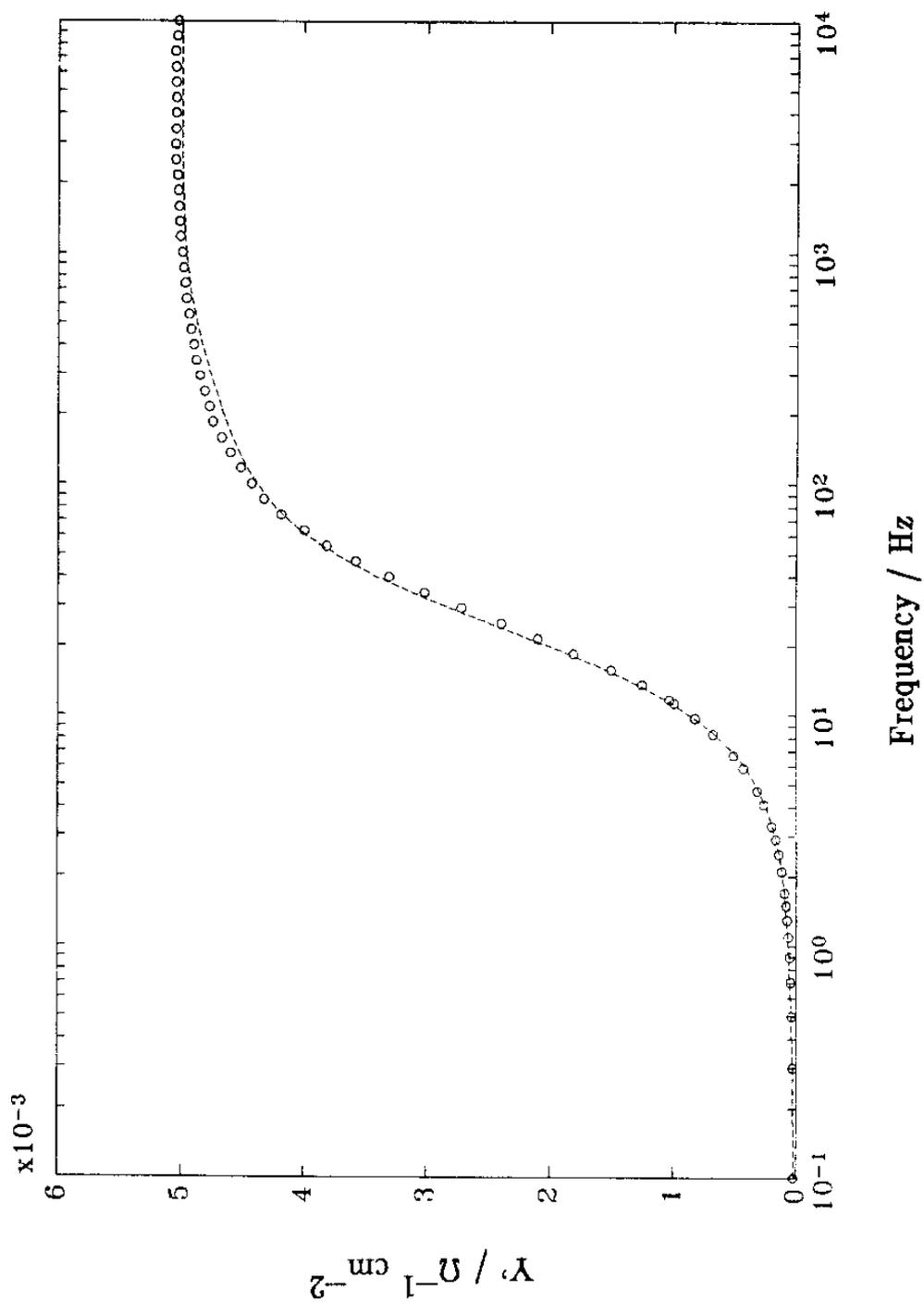


Fig. 34 Parallel conductance vs. frequency plot : \circ , experimental results in 0.1 N NaOH at 0.04 V_{SHE} ; - - - , theoretical curve obtained from computer calculation.

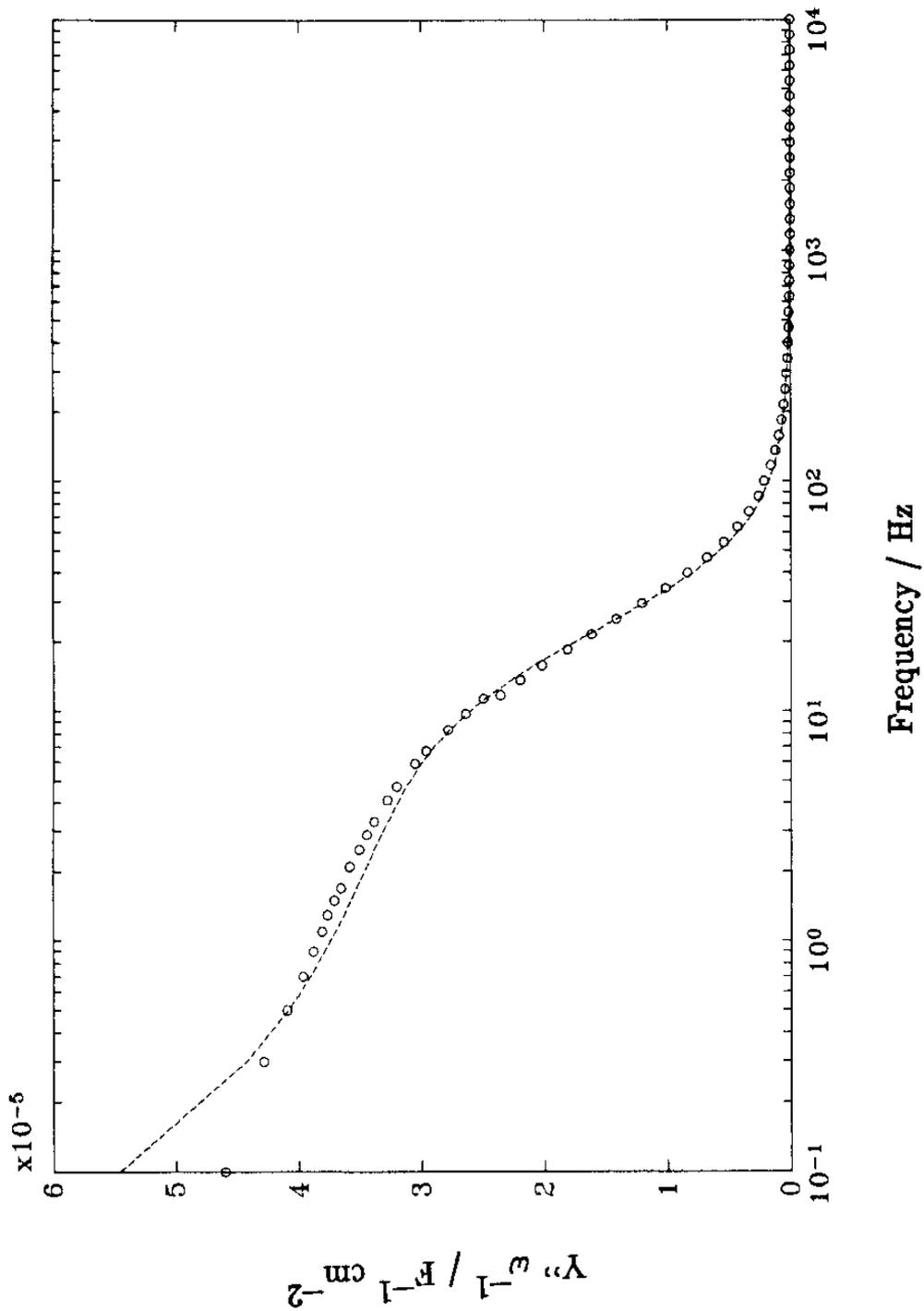


Fig. 35 Parallel capacitance vs. frequency plot : o , experimental results in 0.1 N NaOH at 0.04 V_{SHE} ; - - - , theoretical curve obtained from computer calculation.

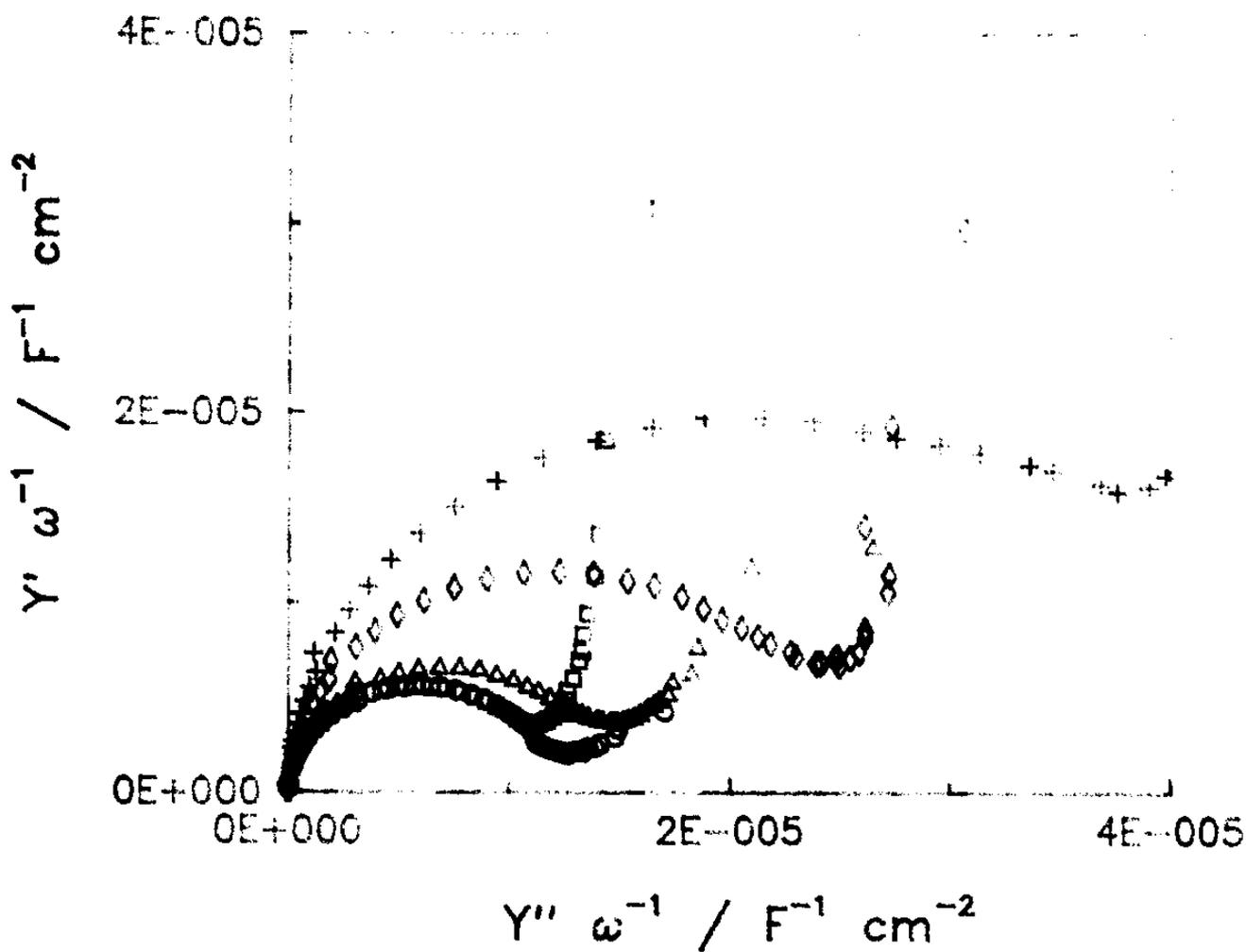


Fig. 36 Changes in Y''/ω vs. Y'/ω curve with increasing cathodic potential : \circ , $0.24 \text{ V}_{\text{SHE}}$; \square , $0.04 \text{ V}_{\text{SHE}}$; \triangle , $-0.16 \text{ V}_{\text{SHE}}$; \diamond , $-0.36 \text{ V}_{\text{SHE}}$; \times , $-0.56 \text{ V}_{\text{SHE}}$.

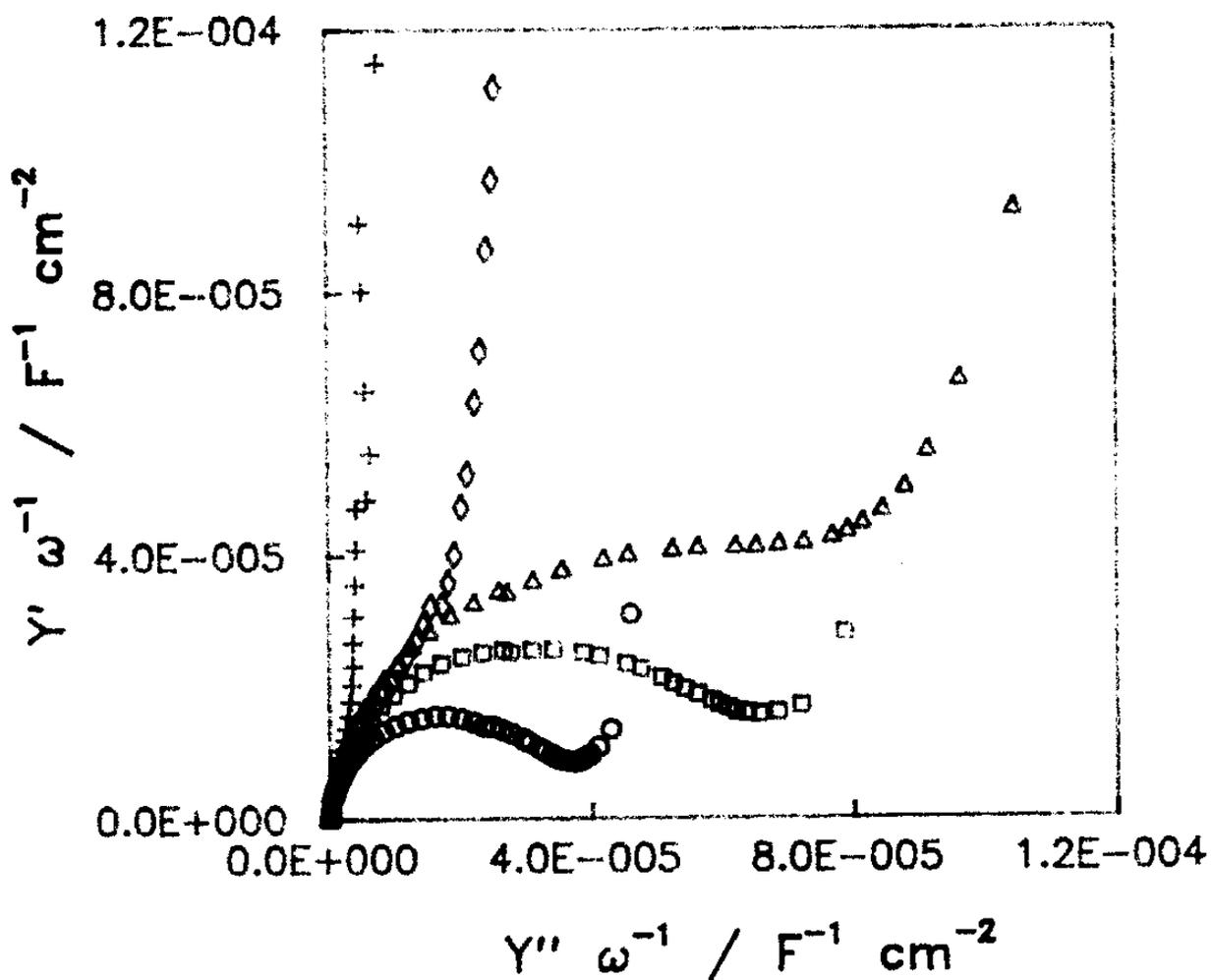


Fig. 37 Changes in Y''/ω vs. Y'/ω curve with increasing anodic potential : \circ , $0.44 V_{SHE}$; \square , $0.64 V_{SHE}$; Δ , $0.84 V_{SHE}$; \diamond , $1.04 V_{SHE}$; $+$, $1.24 V_{SHE}$.

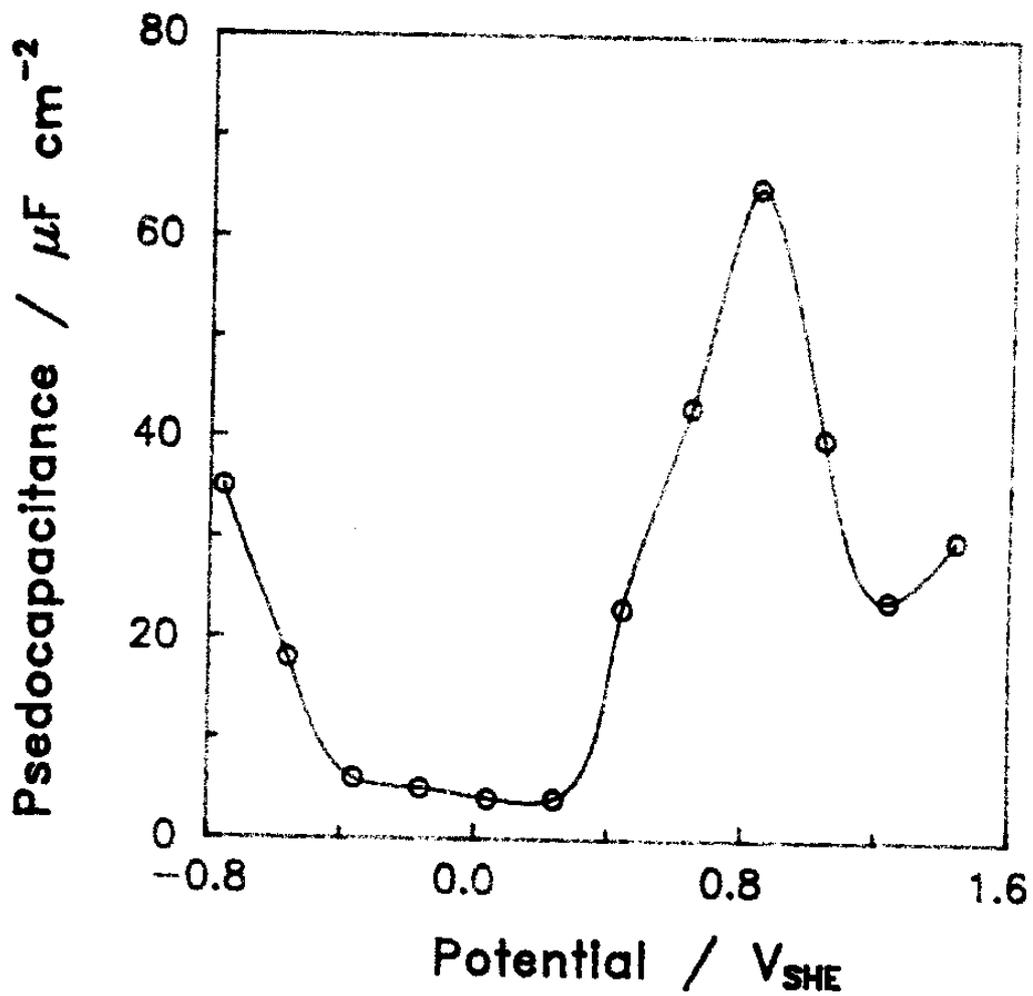
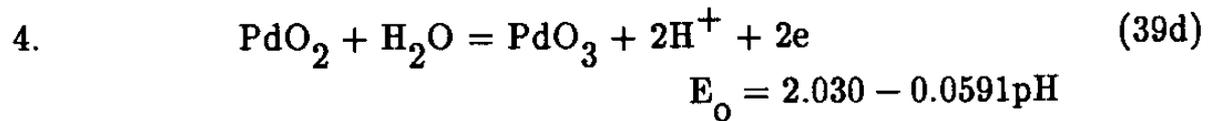
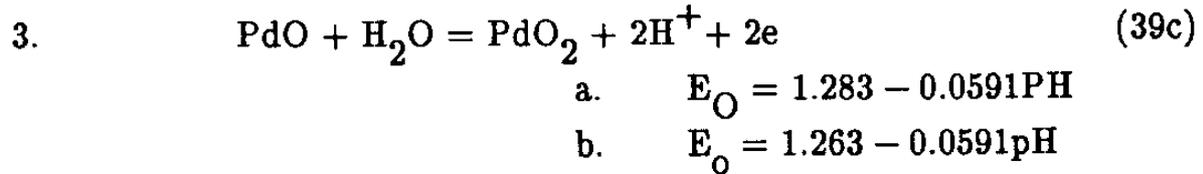
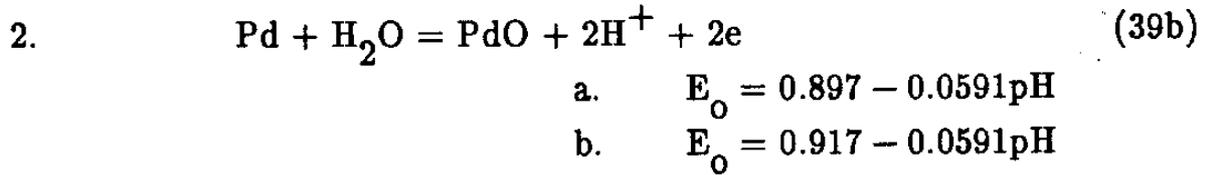
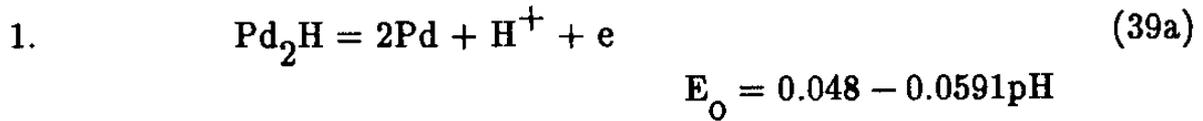
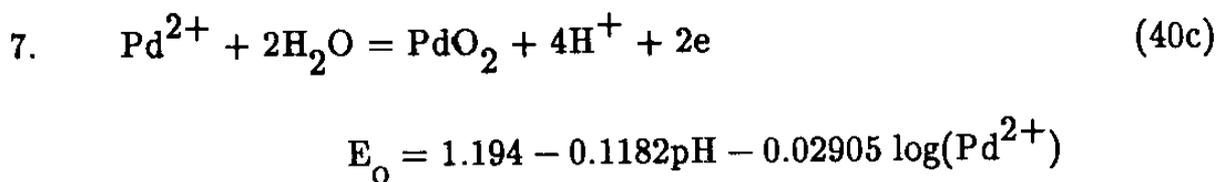
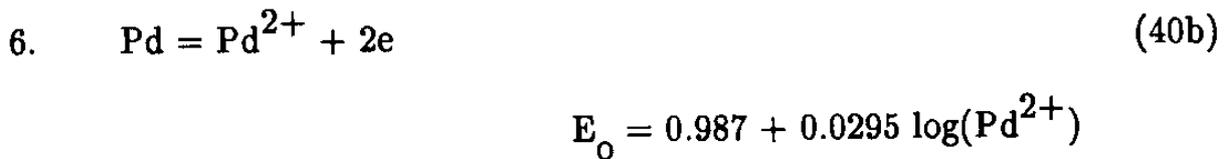
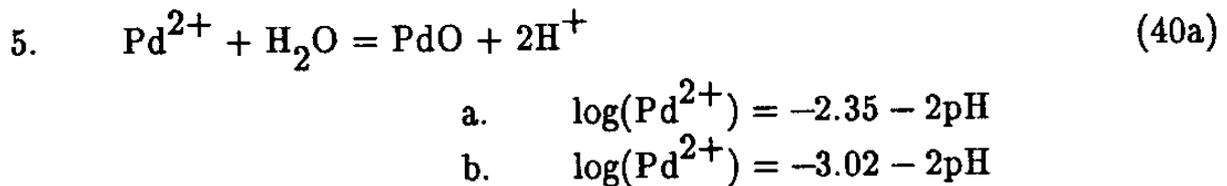


Fig. 38 Changes in pseudocapacitance (adsorption capacitance) C_{ad} with potential obtained from non-linear curve fitting method on the basis of the equivalent circuit shown in Fig. 25.



Solid substance 와 dissolved ionic substance 간의 equilibrium potential 은 다음과 같다.



여기서, a 는 hydrated oxide 에 대한 것이며, b 는 anhydrated oxide 인 경우이다.

Fig. 38 에서 인가 전위가 $-0.76 V_{SHE}$ 에서 $-0.36 V_{SHE}$ 로 변화함에 따라 adsorption capacitance 는 급격히 감소하였다. Cathodic 영역에서는 다음과 같은 반응에 의하여 수소가 Pd 표면에 흡착된다. 금속 표면에 흡착된 수소는 금속



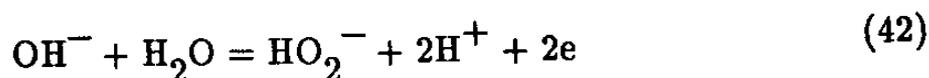
원자와 bonding 을 이루며, dipole 을 형성 [14,15] 하게 된다. Mignolet [14] 등은 수소 흡착된 Pt 전극의 work function 을 측정한 결과 Pt 의 work function 은 수소 흡착에 기인하여 증가 한다고 보고 하였다. 수소가 흡착되어 dipole 을 형성하면, impedance circuit 상에서 adsorption capacitance 로 나타나게 된다. 인가 전위가 증가함에 따라 (41) 반응의 역반응에 의한 desorption 과정이 일어나 adsorption capacitance 는 감소하게 된다.

인가 전위가 $-0.36 \sim 0.24 V_{SHE}$ 영역에서 adsorption capacitance 는 인가 전위와는 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었으며, 이 영역에서 금속 / 용액 계면의 double layer 는 이상적인 parallel - plate capacitor 로 작용한다는 것을 나타내며, 이를 double layer region 이라 한다.

Anodic 영역으로 인가 전위가 바뀔에 따라 용액내의 OH^- 이온의 흡착이 일어나 Pd - OH dipole 이 형성되며, 인가된 anodic potential 에 의하여 PdO 가 형성된다.

$\text{Pd}^+ - \text{O}^-$ dipole 의 polarity 가 $\text{Pd}^{++} - \text{O}^-$ 으로 증가하여도 permittivity 는 dipole moment 와 electric field strength 의 ratio 에 비례하므로 capacitance 의 변화는 나타나지 않는다 [20]. 따라서, Fig. 38 에서 인가 전위가 $0.24 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 에서 $0.84 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 로 증가함에 따라 나타나는 adsorption capacitance 증가는 Pd 전극 표면에 흡착된 oxygen 이온에 의한 monolayer film 의 coverage 가 증가한다는 것을 나타내고 있다. $0.13 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 에서 반응 (39-b) 에 의하여 PdO 또는 hydrated 된 형태의 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 가 형성되며, $0.51 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 에서는 반응 (39-c) 에 의하여 PdO_2 또는 hydrated 된 형태의 $\text{Pd}(\text{OH})_4$ 가 형성된다. Pd 표면에 형성된 부동태 피막이 hydrated oxide 인지 anhydrous oxide 인지는 명확히 알려져 있지 않으며, anodic potential 에 따른 $\text{Pd} \rightarrow \text{PdO} \rightarrow \text{PdO}_2$ 로의 변화는 oxygen 이온의 coverage 증가를 초래하며, 이것은 본 연구 결과와 일치하고 있다.

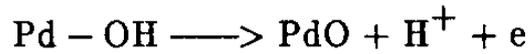
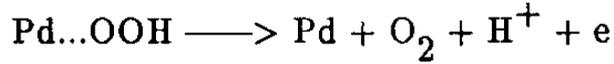
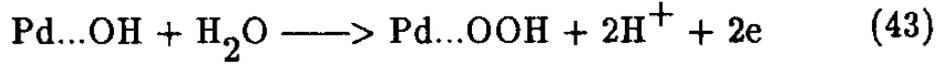
인가 전위가 $0.84 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 에서 $1.24 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 로 증가됨에 따라 adsorption capacitance 는 급격히 감소하였다. Anodic overvoltage 가 증가함에 따라 $\text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}^-$ 이온의 평형은 다음의 (43) 반응에 의하여 결정되어 진다.



$$E_0 = 1.706 - 0.0591\text{pH}$$

본 연구에 사용된 pH 13 의 0.1 N NaOH 의 경우 $0.938 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 에서

(42) 반응이 평형을 이룬다. 따라서, Pd hydroxide 가 부분적으로 다음과 같은 (43) 반응에 의하여 oxygen evolution 반응을 일으킨다.



이 경우 Pd 표면상의 monolayer film 을 이루는 oxygen 이온이 oxygen evolution 반응에 참여하게 되므로 monolayer film 의 coverage 는 감소하게 된다. Rosenthal [21] 등은 isotope 를 이용한 실험을 통하여 high potential 에서 형성된 Pt oxide 는 oxygen evolution reaction 에 참여한다고 보고하였다. 이것은 본 연구 결과와도 일치하는 것이다. Anodic overvoltage 가 증가할수록 oxygen evolution 되는 양은 증가할 것이며, monolayer oxide film 의 coverage 는 더욱 감소하게 된다.

인가 전위가 1.26 V_{SHE} 에 도달하면 (39-d) 반응이 진행되어 PdO_3 oxide film 이 형성된다. Jirsa [22] 등도 1 N KOH 용액내에서 anodic polarization 시 1.22 V_{SHE} 에서 PdO_3 oxide film 의 형성을 보고한 바 있다. Adsorption capacitance 는 PdO_3 형성에 따라 다시 증가하였다.

제 5 장 결 론

펄스 전해법에 의해 전착된 팔라듐 도금층을 전극으로 하여 0.1 N NaOH 용액내에서 부하전위를 $-0.76 V_{SHE}$ 에서 $1.44 V_{SHE}$ 까지 변화시키며 AC 임피던스 측정을 통하여 팔라듐 전극의 전기 화학적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 팔라듐 전극 표면에서 일어나는 전기 화학 반응은 이온 adsorption rate 를 나타내는 저항과 Warburg 임피던스, adsorption 에 기인한 capacitance term 을 고려한 등가회로로 구성되었다.

2. 부하전위가 $-0.36 V_{SHE}$ 에서 $-0.76 V_{SHE}$ 로 변함에 따라 adsorption capacitance 는 증가하였으며, 이는 수소가 팔라듐 전극 표면에 흡착되어 dipole 을 형성함에 기인한다.

3. 부하전위가 $-0.36 V_{SHE}$ 에서 $0.24 V_{SHE}$ 영역에서 adsorption capacitance 는 인가 전위와 무관하게 최소값을 나타내었다. 이것은 $-0.36 V_{SHE}$ 에서 $0.24 V_{SHE}$ 까지의 부하전위 영역이 adsorption 이 최소인 double layer region 임을 나타낸다.

4. 부하 전위가 $0.24 V_{SHE}$ 에서 $0.84 V_{SHE}$ 로 증가함에 따라 adsorption capacitance 는 linear 하게 증가하였다. 이는 팔라듐 전극 표면에 OH^- , O^{2-} 이온의 monolayer 흡착층 생성에 기인하며, 흡착층의 coverage 가 부하전위

에 따라 linear 하게 증가함을 나타낸다.

5. 부하 전위가 $0.84 V_{SHE}$ 로 부터 $1.24 V_{SHE}$ 로 증가함에 따라 adsorption capacitance 는 급격히 감소하였으며, 이것은 $0.84 V_{SHE}$ 이상의 인가 전위 영역에서 팔라듐 전극 표면에 흡착된 OH^- , O^{2-} 이온이 산소 evolution 반응에 참여하여 monolayer 의 coverage 가 감소하기 때문이다.

References

1. Yoshimura, S. Chida and E. Sato, *Metal Finish.*, 84, 39(1986).
2. Y. Fukumoto, Y. Kawashima, K. Honda and Y. Hayashi, *Metal Finish.*, 82, 77(1984).
3. U. Cohen, F. Koch and R. Sard, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1987(1983).
4. F.I. Nobel, J.L. Martin and M.P. Toben, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 88(1986).
5. M Fleischmann and S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, 261, 301(1989).
6. S.E. Jones, E.P. Palmer, J.B. Czirr, D.L. Decker, G.L. Jensen, J.M. Thorne, and S.F. Taylor, Submitted to *Nature*(1989).
7. G. Perger and P.M. Robinson, *Metal Finish*, 77, 17(1979).
8. A.J. Avila and M.J. Brown, *Plating*, 58, 1105(1970).
9. T.P.Sun, C.C. Wan and Y.M. Shy, *Metal Finish.*, 77, 33(1979).
10. Y.Y. Wang, C.S. Tung and C.C. Wan, *Metal Finsh.*, 78, 21(1980).
11. Y. Fukumoto, H. Kitanishi and T. Hayashi, *J. Metal Finish Japan*, 32, 302(1981).
12. K. Lin, R. Weil and K. Desai, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 690(1986).
13. J.O'M. Bockris and B.E. Conway, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 3, Butterworths, London, 1964.

14. J. Mignolet, *J. Chim. Phys.*, 52, 19(1957).
15. R. Wortman, R. Gomer and R. Lundy, *J. Chem. Phys.*, 27, 1099(1957).
16. J.O'M. Bockris and K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press, 1970.
17. P. Dolin and B. Ershler, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 13, 747(1940).
18. T. Llopis, J. Fernandez-Biarge and M. Perez Fernandez, *Electrochimica Acta*, Vol. 1, 130(1959).
19. B.A. Boukamp, Proceedings of the 5th International Conference on Solid State Ionics, Lake Tahoe, CA, USA, August 18 – 24, 1985.
20. H.A. Laitinen and C.G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 107, 773(1960).
21. K.I. Rosenthal and V.I. Veselovskii, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 111, 637(1956).
22. F. Jirsa, *Z. Phys. Chem.*, 113, 241(1924).

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.