

다결정 Pt/LiOH 수성 전해질 계면에서 수소 흡착부위의 전기화학적 특성

천장호[†] · 조종덕

광운대학교 전자공학과

(1999년 9월 1일 접수 : 1999년 11월 1일 채택)

Electrochemical Characteristics of H Adsorption Sites at the Poly-Pt/LiOH Aqueous Electrolyte Interface

Jang Ho Chun[†] and Chong Dug Cho

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

(Received September 1, 1999 : Accepted November 1, 1999)

초 록

다결정 Pt/0.2 M LiOH 수성 전해질 계면에서 두 구별되는 수소 흡착부위의 전기화학적 특성을 위상이동 방법을 이용하여 연구하였다. 순방향과 역방향 주사시, 순환 전압전류도에 UPD H 봉우리가 나타난다. 위상이동 변화 또는 Langmuir 흡착등온식에 전이영역(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)이 나타난다. 전이영역(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)에서 수소 흡착평형상수(K)는 18.5에서 4.0×10^{-5} 또는 4.0×10^{-5} 에서 18.5로 전이한다. 마찬가지로, 수소 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})도 -7.2 kJ/mol에서 25.1 kJ/mol 또는 25.1 kJ/mol에서 -7.2 kJ/mol로 전이한다. 다결정 Pt 표면에서 UPD H와 OPD H는 구별이 가능한 두 종류의 전착된 수소 같이 작용한다. 발열반응이 UPD H 영역에서 나타난다. UPD H 봉우리와 전이영역은 다결정 Pt 표면에서 UPD H와 OPD H의 두 구별되는 흡착부위에 기인한다.

Abstract : The electrochemical characteristics of two distinct adsorption sites of H at the polycrystalline Pt/0.2 M LiOH aqueous electrolyte interface have been studied using the phase-shift method. At the forward and backward scans, the under-potentially deposited H (UPD H) peak occurs on the cyclic voltammogram. The transition region on the phase-shift profile or the Langmuir adsorption isotherm occurs at ca. -0.66 to -0.96 V vs. SCE. At the transition region (ca. -0.66 to -0.96 V vs. SCE), the equilibrium constant (K) for H adsorption transits from 18.5 to 4.0×10^{-5} and vice versa. Similarly, the standard free energy (ΔG_{ads}) of H adsorption transits from -7.2 to 25.1 kJ/mol and vice versa. The under and over-potentially deposited H (UPD H and OPD H) on the poly-Pt surface act as two distinguishable electroadsorbed H species. An exothermic reaction occurs at the UPD H range. Both the UPD H peak and the transition region are attributed to the two distinct adsorption sites of the UPD H and OPD H on the poly-Pt surface.

Key words : Adsorption site, Adsorption isotherm, Potentially deposited H, Phase-shift method, Polycrystalline Pt electrode

1. 서 론

다결정 또는 단결정의 준비와 분석은 전기화학, 표면물리학, 전자공학, 재료과학 등 학제간 연구 관심사이며 특히, 다결정 또는 단결정 귀금속/수성 전해질 계면에서 음극 수소발생 반응의 메커니즘과 속도론은 표면 및 물리 전기화학 분야의 중요한 연구과제 중의 하나이다. 이러한 계면에서 음극 수소흡착과 흡수에 관한 연구를 위한 다양한 실험적 기법이 개발 및 응용되어져 왔으며, 음극 수소발생 반응에 미치는 수소 흡착부위 효과에 관한 연구 등은 참고문헌에 상세히 서술되어 있다.¹⁻⁶⁾

음극 수소발생 전위보다 낮은 전위에서 일어나는 저전위 수소전착을 UPD H(under-potentially deposited hydrogen)이라고 하며, 음극 수소발생 반응시 수소 흡착부위 효과를 연구하는데 중요하게 이용되어져 왔다. 왜냐하면, UPD H는 음극 수소발생 반응시 정확하게 수소의 표면피복율을 조정할 수 있기 때문이다. 반면에, 음극 수소발생 전위보다 높은 전위에서 일어나는 과전위 수소전착을 OPD H(over-potentially deposited H)이라고 하며 수소발생 반응시 중간체로 작용을 한다. 따라서, UPD H와 OPD H 사이의 관계와 전이현상은 수소발생 반응의 메커니즘과 속도론에 관한 이해와 연구에 중요하다.^{5,6)} 다결정 또는 단결정 귀금속 표면의 두 구별되는 수소 흡착부위 효과에 관한 연구는 전기화학적 임피던스 분광법과 순환 전압전류 방법이 주

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

로 사용되어져 왔으나,^{2,6)} 위상이동 방법을 이용하여 UPD H와 OPD H 사이의 관계와 전이현상을 일목요연하게 제시 및 해석한 연구보고는 없었다.^{7,8)}

최근 제안된 위상이동 방법이 흡착등온식 또는 전극속도론적 파라미터를 추정 및 해석할 수 있는 유용한 실험 방법이 될 수 있음을 고려하면,^{9,11)} 위상이동 방법은 다결정 또는 단결정 귀금속/수성 전해질 계면에서 UPD H와 OPD H 사이의 전이현상에 상응하는 거시적인 전기화학적 현상과 전극속도론적 파라미터 변화의 연구조사에도 이용될 수 있다. 그러나, 위상이동 방법을 이용하여 다결정 Pt/수성 전해질 계면에서 UPD H와 OPD H 사이의 전이현상과 두 구별되는 수소 흡착부위의 전기화학적 특성에 관한 연구보고는 없었다.

본 논문에서는 다결정 Pt/0.2 M LiOH 수성 전해질 계면에서 측정된 순환 전압전류도, Bode 구성도, 위상이동 변화 및 Langmuir 흡착등온식(adsorption isotherm) 등을 비교분석하여, 다결정 Pt 표면에서 UPD H와 OPD H 사이의 전이현상과 수소 흡착부위의 전기화학적 특성을 연구 조사하였다. 이러한 비교분석은 순환 전압전류와 교류 임피던스 방법 등을 이용하여 수행하였으며, 연구결과는 표면 및 물리 전기화학 분야에 유용한 기초자료 특히, 중간체의 흡착부위 전이현상과 전기화학적 특성을 이해하는데 유용한 참고자료가 되기를 기대한다.

2. 실험

2.1. 실험 준비

일전극으로 표면 및 물리 전기화학 분야에서 가장 중요하게 사용되는 전기촉매 귀금속인 Pt를 사용하였다. 전해질로 인가된 전극전위에 따라 전극표면에 흡착되는 수소원자의 표면피복을

효과를 용이하게 비교분석하고, 낮은 H⁺ 농도와 전해질의 pH 효과를 고려하여,¹²⁾ 0.2 M LiOH(Alfa Aesar, Johnson Matthey, 순도: 98%) 수성 전해질(pH 12.8)을 준비하였다. 반면에, 대칭적인 UPD H 봉우리를 확인하기 위하여 0.1 M H₂SO₄(Matsunoen, 순도: 특급) 수성 전해질(pH 0.99)을 준비하였다. 사용된 물은 Millipore 정수장치로 순수하게 하였으며, 전기저항률은 18 MΩcm 이상이었다. 준비된 전해질 내에 남아 있을 수도 있는 기체는 고순도(99.999%) 질소가스(N₂)로 20분간 통기하여 제거하였다.

전해조 내의 전극구성은 표준 3-전극 배치를 따랐으며, 기준전극으로 SCE(saturated calomel electrode), 일전극 즉 음극으로 고순도의 Pt 선(Pt wire, Johnson Matthey Co., 순도: 99.9985%, 직경: 1.0 mm, 표면적: 1.01 cm²)을 각각 사용하였다. 상대전극 즉 양극으로 Pt 선(Johnson Matthey Co., 순도: 99.95%, 직경: 1.5 mm, 표면적: 1.03 cm²)을 사용하였다. 균일한 전극표면을 준비하기 위하여 Pt 일전극과 상대전극은 각각 화염 표면 처리(flame annealing)한 후, 준비된 Millipore 정수로 급랭(quenching)시켰다.^{2,13)} 화염 표면 처리된 Pt 일전극의 X선 회절(XRD)분석은 일본 Rigaku사의 X선 회절기를 사용하였으며, Fig. 1에서 보여주는 XRD 모양은 화염 표면 처리된 Pt 일전극이 잘 정돈된 단결정(111)이 아님을 의미한다. 또한, Fig. 2는 단결정 Pt(111)/H₂SO₄ 수성 전해질 계면에서 나타나는 잘 정돈된 대칭적이며 특이한 UPD H 봉우리가¹⁴⁻¹⁶⁾ 없음을 보여준다. 그러나, 다결정 Pt/H₂SO₄ 수성 전해질 계면에서 일반적으로 나타나는 대칭적인 UPD H 봉우리는 Fig. 2(a)에 잘 나타나 있다. 따라서, 준비된 Pt 일전극은 다결정으로 해석되며 단결정 Pt 표면에서 표면원자의 재배열에 기인한 표면재구성 현

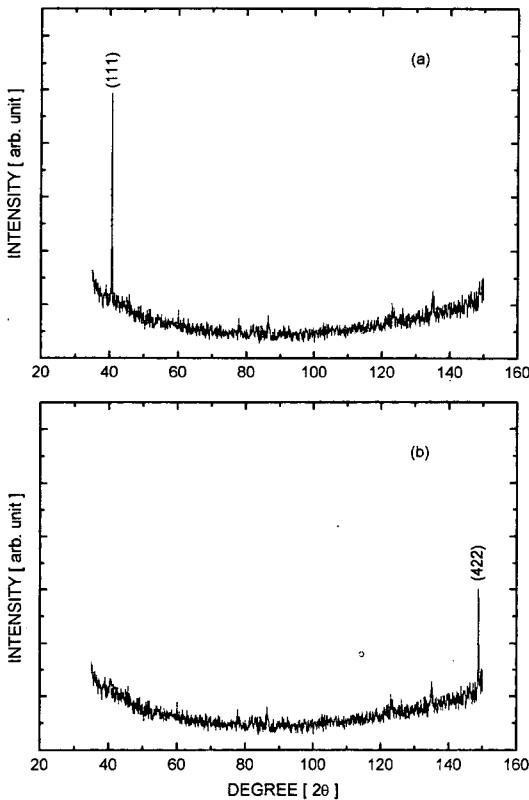


Fig. 1. The XRD patterns for the prepared Pt on different positions. (a) Vertical and (b) horizontal directions.

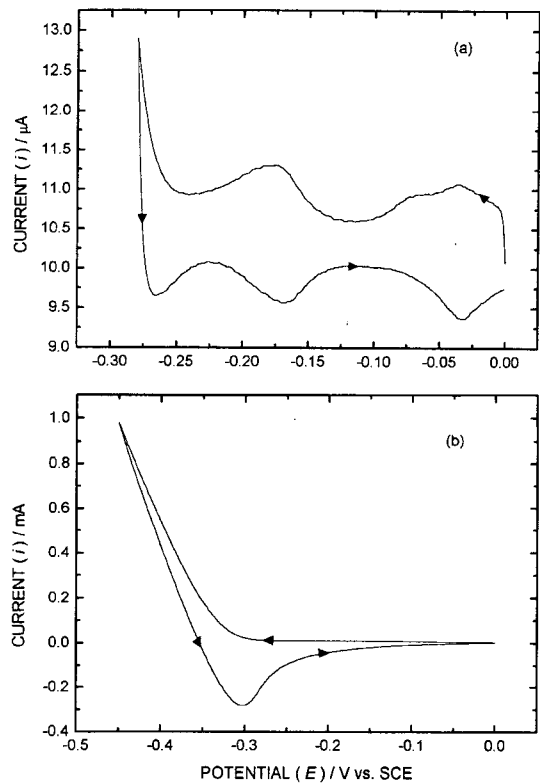


Fig. 2. The typical cyclic voltammograms (fifth scans) at the poly-Pt/0.1 M H₂SO₄ aqueous electrolyte interface. Surface area: 0.071 cm². Scan rate: 30 mV/s. Scan potential: 0 to (a) -0.28 V and (b) -0.45 V vs. SCE.

상은 나타나지 않는다.⁴⁾

2.2. 실험 측정

다결정 Pt 일전극에 흡착되는 수소의 산화 및 환원 과정을 비교분석하고, UPD H 봉우리를 확인하기 위하여 순환 전압전류 방법을 사용하였다. 0.2 M LiOH 전해질에서 적용된 주사전위, 주사율, 주사횟수는 각각 0 to -0.98 V vs. SCE, 60 mV/s, 5회이다. 인가된 음전위와 주파수에 따른 위상이동, 위상이동 변화와 Langmuir 흡착등온식의 상관 관계, UPD H와 OPD H 사이의 전이현상에 따른 전극속도론적 파라미터의 변화 즉 수소 흡착부위의 전기화학적 특성을 연구조사하기 위하여 교류 임피던스 방법을 사용하였다. 0.2 M LiOH 전해질에서 적용된 단정현파의 주사주파수, 교류진폭, 직류전위 범위는 각각 10⁴ to 1 Hz, 5 mV, -0.40 to -1.40 V vs. SCE 이다.

순환 전압전류 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 주파수응답 분석기를 결합하여 PAR Model 388 소프트웨어 패키지로 조정하여 수행하였다.

재현 가능한 실험 결과를 비교분석하기 위하여 모든 실험 측정은 실온에서 동일한 실험 준비, 절차, 조건 등을 따라 수행하였으며, 전류극성은 미국 전기화학회의 표시방식에 따라 음극전류와 지연되는 위상이동을 양(+)으로 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UPD H 봉우리

Fig. 3는 다결정 Pt/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 측정된 전형적인 순환 전압전류로서 순방향 주사시(0 to -0.98 V vs. SCE) 음극 봉우리(cathodic peak)가 -0.68 V vs. SCE 부근에서 나타나며, 역방향 주사시(-0.98 to 0 V vs. SCE) 양극 봉우리(anodic peak)가 -0.65 V vs. SCE 부근에서 나타나는 것을 보여준다. 이러한 음극 및 양극 봉우리는 각각 UPD H의 흡착과 탈착에 기인하며,^{7,8)} 음이온 등의 흡착에 기인한 효과는 고려하지 않았다.¹⁷⁾

3.2. 위상이동 변화

Fig. 4는 다결정 Pt/0.2 M LiOH 전해질 계면에 형성된 등

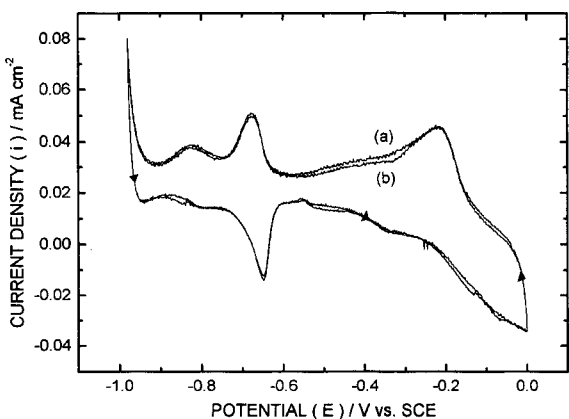


Fig. 3. The typical cyclic voltammograms at the poly-Pt/0.2 M LiOH electrolyte interface. Scan potential: 0 to -0.98 V vs. SCE. Scan rate: 60 mV/s. (a) Fourth scan and (b) fifth scan.

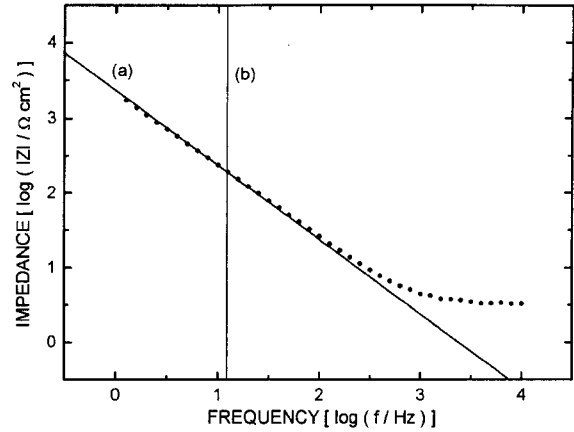


Fig. 4. The frequency response ($|Z|$ vs. f) curve of the equivalent circuit at the poly-Pt/0.2 M LiOH electrolyte interface. Single sine wave. Scan frequency: 10⁴ to 1 Hz. AC amplitude: 5 mV. DC potential: -0.55 V vs. SCE. (a) Slope of -1 and (b) center frequency (13 Hz).

가회로에 대한 주파수응답 특성을 보여준다. 주파수에 대한 임피던스의 절대값($|Z|$ vs. f)은 log-log 눈금으로 표시하였으며, 주파수응답 곡선은 음전위와 주파수(f)에 따른다. Fig. 4에 도시된 주파수응답 곡선의 경사부분과 수평부분은 각각 계면등가회로의 용량성 거동과 저항성 거동을 나타낸다. 바꾸어 말하면, 경사부분은 계면용량 특성에 따르며 상응하는 중간주파수대에서 전기이중층용량과 유사용량(pseudocapacitance)의 합에 의하여 근사적으로 결정됨을 의미한다. 물론, 이상적인 용량성 거동의 기울기인 -1에서 약 -0.01 벗어나 있다. Fig. 4에서 13 Hz는 주파수응답 곡선에서 경사부분의 중앙 즉 중간주파수대(1~126 Hz)의 중심주파수(f_c)에 근사함을 보여준다. 바꾸어 말하면, 13 Hz는 계면용량에 따른 위상이동 특성이 가장 잘 나타나는 f_c 로 설정할 수 있음을 의미한다. 물론, 13 Hz를 중심으로 각각 다른 주파수를 설정하여도 동일한 위상이동 특성과 흡착 등온식을 얻을 수 있다.¹¹⁾ 음전위의 절대값이 커지면 계면에서 수소흡착 반응도 커지기 때문에, Fig. 4 같이 낮은 초기 음전위에서 f_c 를 설정하여 위상이동 변화를 비교분석하였다. 계면용량 또는 유사용량과 위상이동 사이의 관계는 뒤에서 고찰하였다.

Fig. 4에서 보여주는 계면등가회로의 주파수응답 특성은 중간체 즉 수소원자의 흡착을 고려한 계면등가회로의 주파수응답 특성과 같다.¹⁸⁾ 따라서, 다결정 Pt/수성 전해질 계면에서 수소원자의 흡착을 고려한 중간주파수의 등가회로는 Fig. 5 같이 나타낼 수 있다. Fig. 5에서 C_D 는 전기이중층용량, C_P 는 음극표면에 흡착된 수소원자의 표면피복율(θ)에 기인하는 유사용량, R_F 는 수

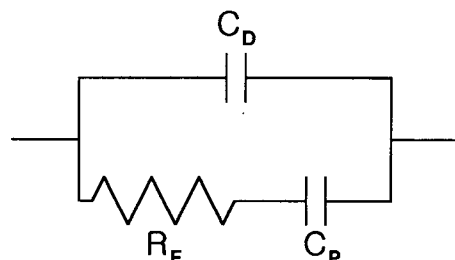


Fig. 5. The simple equivalent circuit for H adsorption at intermediate frequencies.

Table 1. The experimentally determined capacitances and fractional surface coverages

E (V vs. SCE)	C (μF/cm ²)			θ
	C _D	C _P	C _I	
-0.60	60.3	9.5	79.8	0.04
-0.625	57.5	35.5	93.0	0.11
-0.65	57.3	59.8	117.1	0.18
-0.70*	50.0*	126.8*	176.8*	0.21*
-0.80*	38.0*	215.5*	253.5*	0.10*
-0.90*	30.0*	288.2*	318.2*	0.10*
-0.95*	27.9*	294.3*	322.2*	0.11*
-0.975	26.0	288.0	314.0	0.16
-1.0	25.1	270.0	295.1	0.28
-1.025	25.7	263.9	289.6	0.54
-1.05	25.3	219.9	245.2	0.76
-1.075	24.6	93.6	118.2	0.88
-1.10	25.0	24.0	49.0	0.96
-1.15	24.5	11.8	36.3	0.99

* Transition region

소흡착 반응에 기인한 Faraday 저항을 각각 나타낸다.

다결정 Pt/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 위상이동(φ)은 계면 용량(C)에 기인하며, 중간주파수에서 Fig. 4와 5에 상응하는 계면등가회로는 R_F와 C_P의 직렬연결 또는 C_D와 C_P의 병렬연결로 나타낼 수 있다.¹⁸⁻²¹⁾ 따라서, 위상이동 변화(φ vs. E)와 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)의 상관 관계는 다음과 같이 정성적으로 해석할 수 있다.⁷⁻¹¹⁾ 높은 주파수(10⁴ Hz)일 때 Fig. 5의 등가회로에서 R_F와 C_P의 직렬연결 부분은 무시할 수 있으므로, C_D를 구할 수 있다. Table 1로부터 C_D의 범위는 인가된 E에 따라 약 24.5~60.3 μF/cm²로 추정할 수 있으며, C_P는 인가된 E에서 f_c일 때 측정된 C_D로부터 구할 수 있다. 이러한 관계는 Table 1에 나타나 있으며, 대부분의 θ 범위에서 C_P는 C_D 보다 매우 큼을 보여준다. 따라서, 중간주파수대에서 C는 C_P 즉 θ에 의하여 근사적으로 결정된다. 또한, φ는 C에 의하여 결정되므로 C_P 즉 θ의 관계로 나타낼 수 있다. 결국, Fig. 6의 위상이동(φ vs. E) 변화는 Fig. 7 같이 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)으로 나타낼 수 있다.

3.3. Langmuir 흡착등온식

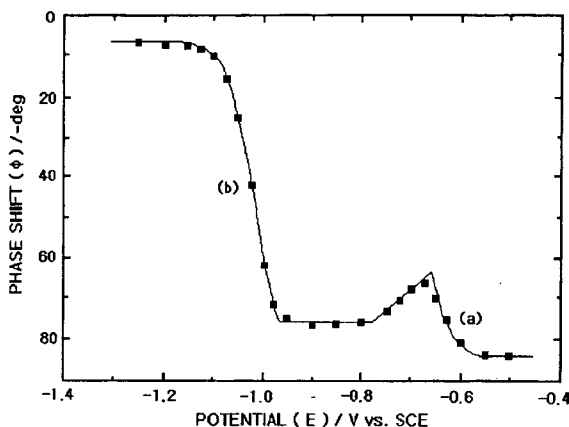


Fig. 6. The phase-shift (φ vs. E) for 13 Hz at the poly-Pt/0.2 M LiOH electrolyte interface. (a) UPD H range and (b) OPD H range.

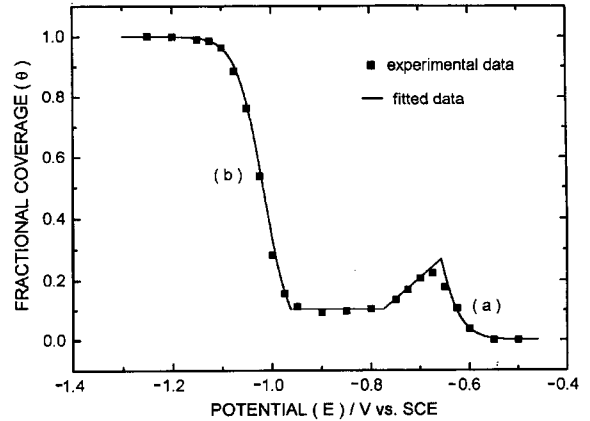


Fig. 7. The comparison of experimental and fitted data for the equilibrium constant for H adsorption at the poly-Pt/0.2 M LiOH electrolyte interface. (a) K = 18.5 and (b) K = 4.0 × 10⁻⁵.

다결정 Pt 음극표면에서 수소원자의 흡착에 Langmuir 흡착등온식 조건을 적용하면, 다음과 같이 쓸 수 있다.²²⁾

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

여기서 θ는 흡착된 수소원자의 표면피복율, K는 수소 흡착평형상수, C_{H⁺}는 bulk 전해질에서 H⁺ 이온 농도, E는 음전위, F는 Faraday상수, R은 가스상수, T는 절대온도이다.

Fig. 7(a), (b)는 각각 Fig. 6(a), (b)의 실험치 즉 φ vs. E 관계를 θ vs. E 관계로 환산하여 비교한 것이다. Fig. 8(a), (b)는 Fig. 7(a), (b)에서 구한 UPD H와 OPD H의 흡착평형상수(K)를 각각 식 (1)에 대입하여 계산한 Langmuir 흡착등온식을 보여주며, 구간 즉 인가된 E에 따라 K는 18.5 또는 4.0 × 10⁻⁵의 값을 갖는다. 이러한 실험 결과는 다결정 Pt 표면에서 특정 음전위 즉 전이영역(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)을 경계로 수소 흡착부위의 이동 즉 UPD H와 OPD H 사이에 전이현상이 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, 다결정 Pt 표면에는 UPD H와 OPD H에 상응하는 두 종류의 수소 흡착부위가 있음을 의미한다. 또한, 실험에 사용된 다결정 Pt 전극 표면은 잘 정돈된 단결정(111)은 아니지만, Langmuir 흡착등온식을 적용할 수 있을 정도의 균일한 표면을 가졌다고 해석할 수 있다.^{9,10)}

Langmuir 흡착등온식 조건일 때 수소 흡착평형상수와 표준자유에너지(ΔG_{ads}) 사이의 관계는 다음 같이 주어진다.²²⁾

$$2.3RT \log K = -\Delta G_{ads} \tag{2}$$

따라서, K = 18.5와 K = 4.0 × 10⁻⁵일 때 식 (2)로부터 계산된 UPD H와 OPD H의 ΔG_{ads}는 각각 -7.2 kJ/mol과 25.1 kJ/mol이다. ΔG_{ads}의 크기가 음인 것은 UPD H 영역에서 발열반응이 나타남을 의미한다.

3.4. 전이영역

앞에서 언급하였듯이, Fig. 6는 다결정 Pt/0.2 M LiOH 전해질 계면의 위상이동 변화(φ vs. E)에 구간적으로 전이영역(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)이 나타나고 있음을 보여준다. 이러한 전이영역은 Fig. 7의 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)에서 수소 흡착평형상수(K)가 특정 음전위(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)일 때 18.5에서 4.0 × 10⁻⁵ 또는 4.0 × 10⁻⁵에서 18.5로 변하는 것을 의미한다. 마찬가지로, 수소 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})도 특정 음전위 즉 전이영역을 경계로 -7.2 kJ/mol에서 25.1 kJ/mol 또는 25.1 kJ/mol에서 -7.2 kJ/mol로 변하는 것을 의미한다.

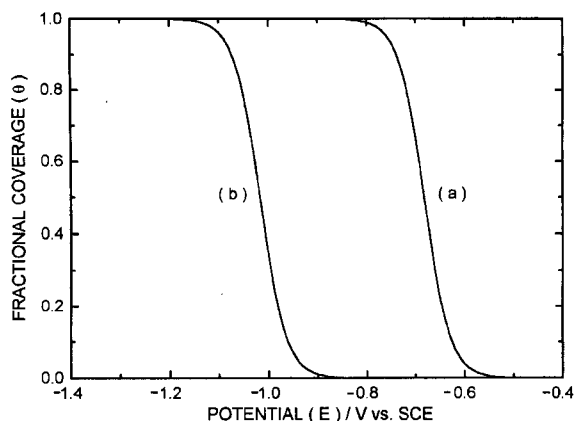


Fig. 8. The calculated Langmuir adsorption isotherm (θ vs. E) using the data shown in Fig. 6. (a) $K = 18.5$ and (b) $K = 4.0 \times 10^{-5}$.

Fig. 8에서 보여주는 Langmuir 흡착등온식 (a), (b)는 각각 전극표면이 균일하다는 가정 하에서 적용되었다.²²⁾ 따라서, 전이영역은 인가된 특정 음전위에 따라 서로 다른 두 수소 흡착 평형상수 즉 $K = 18.5$ 또는 $K = 4.0 \times 10^{-5}$ 에 상응하는 수소 흡착부위의 이동이 있음을 의미한다. 바꾸어 말하면, 전이영역은 다결정 Pt/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 특정 음전위(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)일 때 UPD H와 OPD H 사이에 전이현상이 있음을 의미한다.

Fig. 6와 3으로부터 Fig. 6의 위상이동 변화(ϕ vs. E)에서 나타나는 전이영역(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)은 Fig. 3의 순환 전압전류도에서 보여주는 음극 및 양극 봉우리와 골짜기영역(-0.65 to -0.96 V vs. SCE)에 일치함을 알 수 있다. 앞에서 고찰하였듯이, 전이영역은 특정 음전위(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)일 때 다결정 Pt 음극에서 전극속도론적 파라미터(K , ΔG_{ads})의 변화 즉 수소 흡착부위의 이동 즉 UPD H와 OPD H 사이의 전이를 의미한다. 따라서, 음극 및 양극 봉우리는 다결정 Pt 음극에서 OPD H에 기인한 것이 아니라, UPD H의 흡탈착에 기인한 봉우리로 해석하여야 한다.^{7,8)}

4. 결 론

다결정 Pt/0.2 M LiOH 전해질 계면에서 순방향 및 역방향 주사시 순환 전압전류도에 UPD H 봉우리가 나타난다. 특정 음전위(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)일 때 위상이동 변화(ϕ vs. E) 또는 Langmuir 흡착등온식(θ vs. E)에 전이영역이 나타난다. 전이영역(-0.66 to -0.96 V vs. SCE)에서 수소 흡착평형상수(K)는 18.5에서 4.0×10^{-5} 또는 4.0×10^{-5} 에서 18.5로 변한다. 마찬가지로, 수소 흡착표준자유에너지(ΔG_{ads})도 -7.2 kJ/mol에서 25.1 kJ/mol 또는 25.1 kJ/mol에서 -7.2 kJ/mol로 변한다. 다결정 Pt 표면에서 UPD H와 OPD H는 구별이 가능한 두 종류의 전착된 수소 같이 작용한다. UPD H 영역에서 발열반응이 나타난다. UPD H 봉우리와 전이영역은 다결정 Pt 표면에서 UPD H와 OPD H의 두 구별되는 수소 흡착부위의 전기화학적 특성에 기

인한다. 중간주파수대에서 위상이동 방법은 Langmuir 흡착등온식의 결정과 UPD H와 OPD H 사이의 전이현상 해석에 유용한 실험 방법이다.

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. S. Trasatti, "Electrochemical Science and Engineering", H. Gerischer and C. T. Tobias, Eds., Vol. 2, 1, VCH, New York (1993).
2. J. Lipkowsky 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", The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
4. D. M. Kolb, "Reconstruction Phenomena at Metal-Electrolyte Interfaces", Progress in Surface Science, Vol. 51, No. 2, 109, Pergamon (1996).
5. M. W. Breiter, G. Staikov and W. J. Lorenz, "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., 152, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
6. G. Jerkiewicz and A. Z. Zolfaghari, "Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption", B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Eds., 31, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1995).
7. 천장호, 문경현, *한국전기화학회지*, **2**, 144 (1999).
8. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electroanal. Chem.*, submitted (1999).
9. 천장호, 나극환, *응용물리*, **11**, 408 (1998).
10. J. H. Chun and K. H. Ra, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3794 (1998).
11. 천장호, 조성철, 손광철, *한국전기화학회지*, **2**, 23 (1999).
12. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 72, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
13. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205 (1980).
14. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 211 (1980).
15. A. Rodes, J. Clavilier, J. M. Orts, J. M. Felio and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 317 (1992).
16. A. Z. Zolfaghari and G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 177 (1999).
17. A. Z. Zolfaghari, F. Villiard, M. Chayer and G. Jerkiewicz, *J. Alloy Comp.*, **253-254**, 481 (1997).
18. E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", 89, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, MA (1975).
19. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", 236, Plenum Press, New York (1977).
20. S. Sarangapani, B. V. Tilak and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
21. X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu and A. Sui, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1847 (1999).
22. E. Gileadi, "Electrode Kinetics", 261, 299, VCH, New York (1993).