



Chap 7. 연구방법(1)

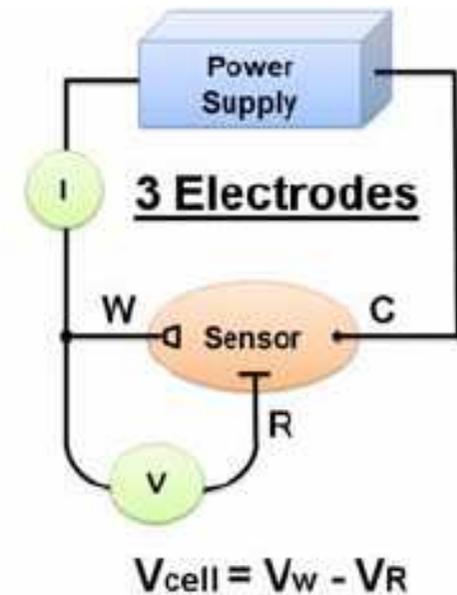
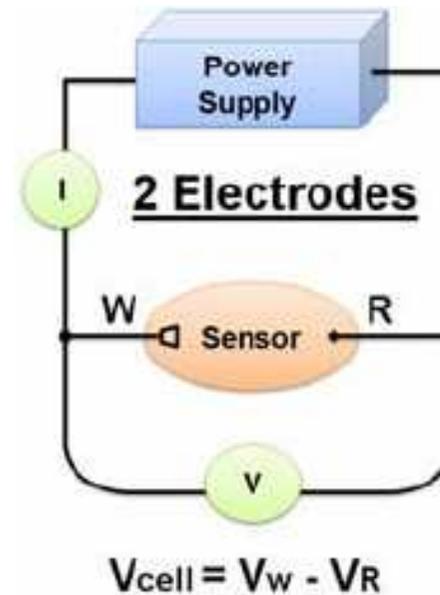
12th week

Potentiostat, Galvanostat, 3전극실험

7.1 일정전위 실험

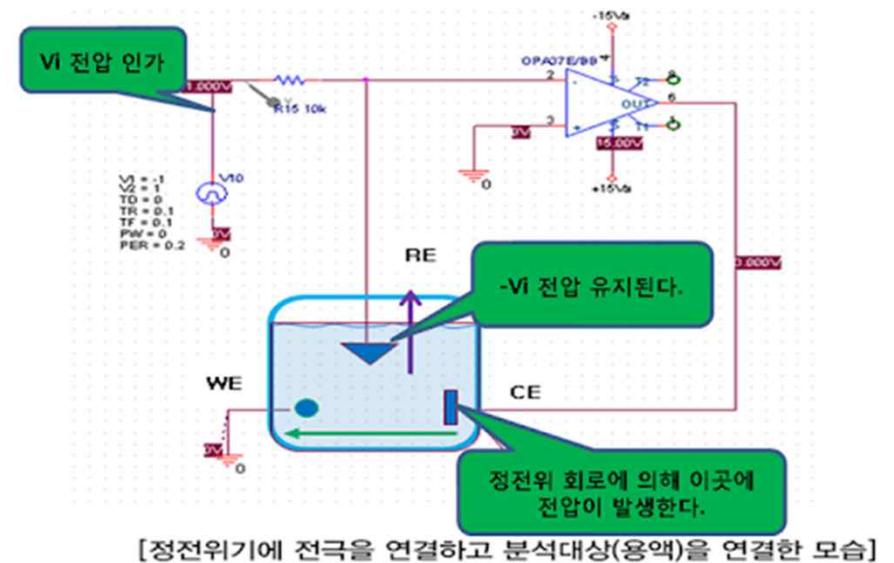
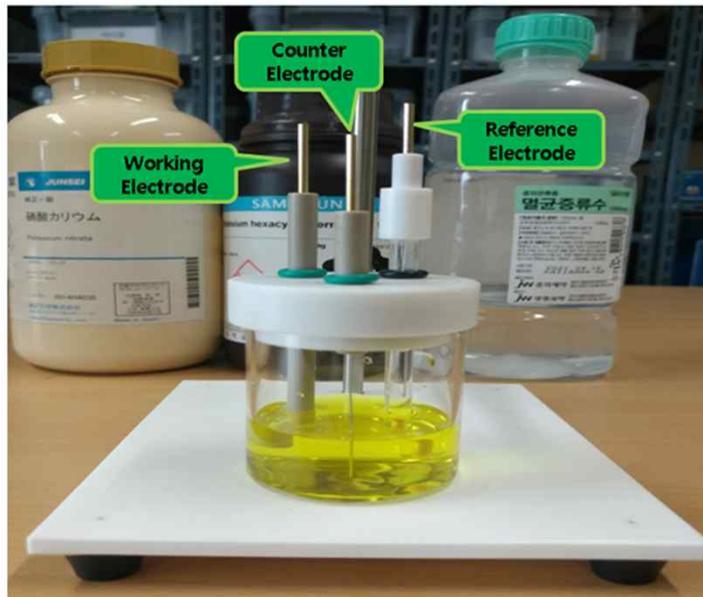
- 2전극 vs. 3전극

- 2전극은 counter electrode 와 reference electrode 가 같음
 - $V_{cell} = V_W - V_R$
 - WE 와 (CE=RE) 사이의 전위를 측정함
- 3전극은 (WE 와 RE) vs. CE사이의 전위차
 - $V_{cell} = V_{CE} - V_R$
 - $V_R = (V_{WE} - V_{RE})$



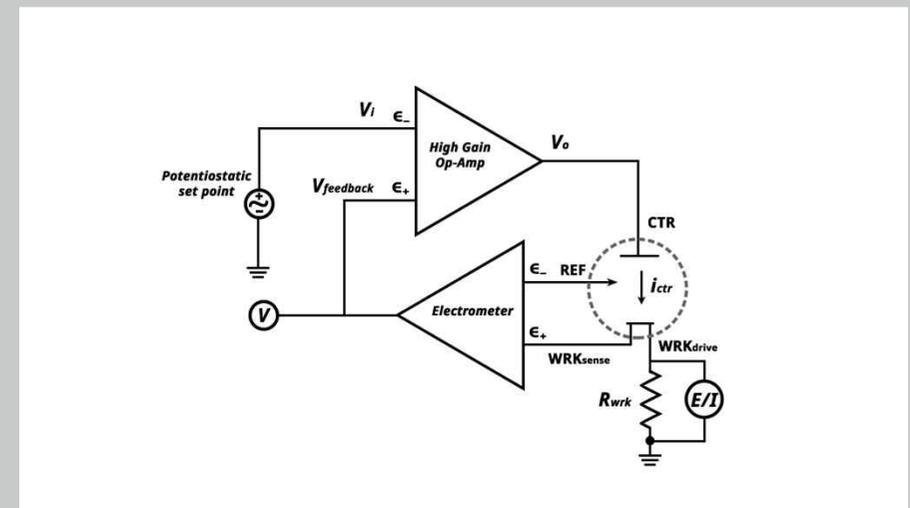
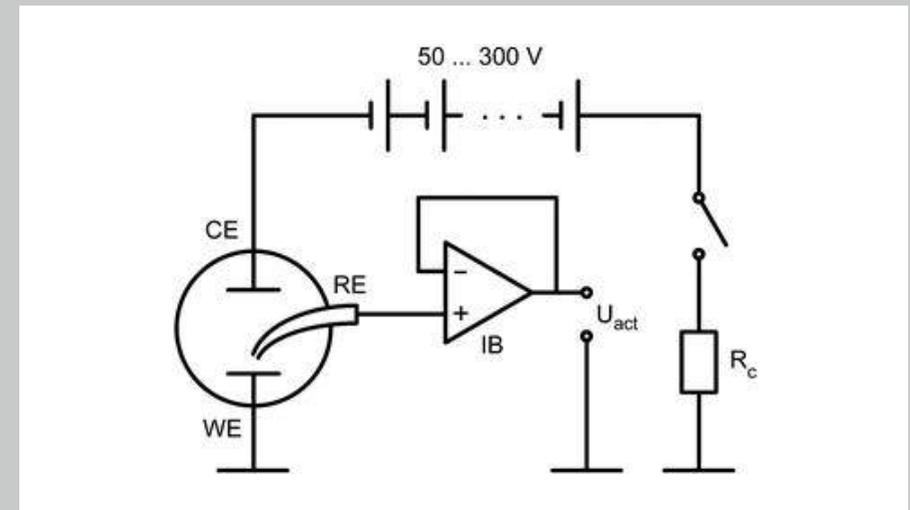
7.1 일정전위 실험

일정전위기 (potentiostat)



7.1 일정전위 실험

- 일정전위기 (potentiostat)
 - 전압을 제어하는 장치
- 일정전류기 (galvanostat)
 - 전류를 제어하는 장치
- 근래에는 일정전압기와 일정전류기를 하나의 장치에서 모두 수행한다.



7.1 일정전위 실험

7.1.2 Potential program

- CV, EIS, polarography, pulse voltage 등 대부분의 전기화학 실험
 - $E = E^0 + vt$
 - $v = [V/s]$; 전압변환속도
 - $E = E^0 + vt + A \sin \omega t$
 - AC Impedance
 - 8장에서 다룸



7.2 일정전류 실험

- 전류 \propto 반응속도 \rightarrow 농도변화 유발

- $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$

- I.C. @ $t = 0, c = c(0) = c^0$

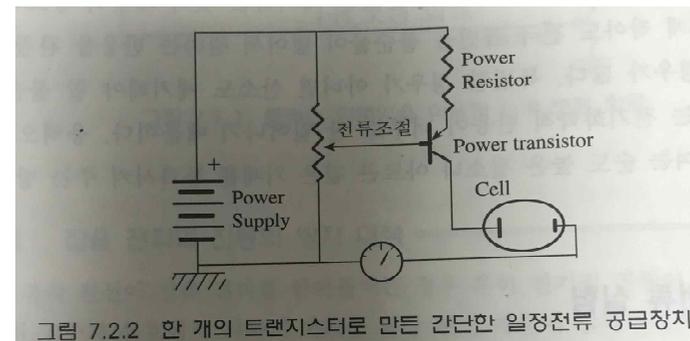
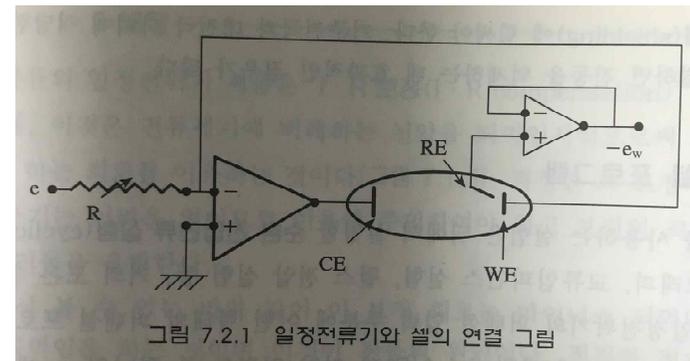
- B.C.1 @ $x = 0, nF D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{x=0} = i$
(constant), 확산전류 i_d

- B.C.2 @ $x \rightarrow \infty, c = c^0$

- $c = c^0 - \frac{2it^{\frac{1}{2}}}{nF(\pi D_i)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4tD_i}} + \frac{i}{nFD_i} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(tD_i)^{\frac{1}{2}}} \right)$

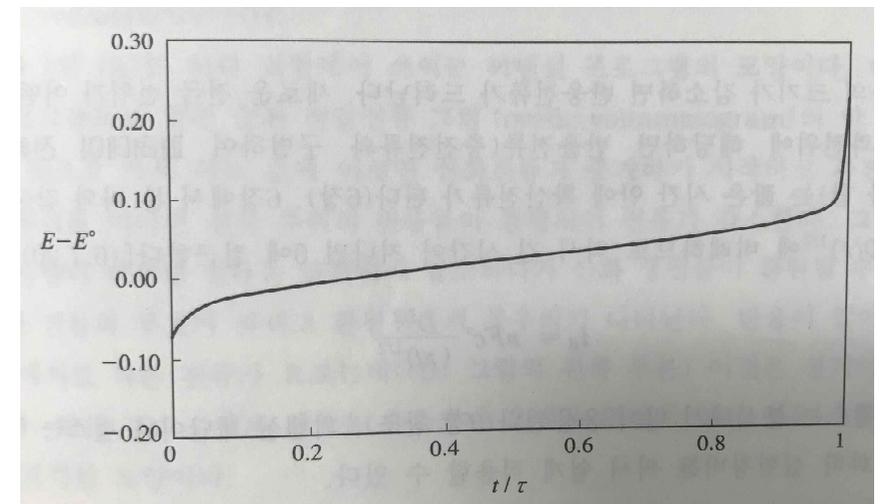
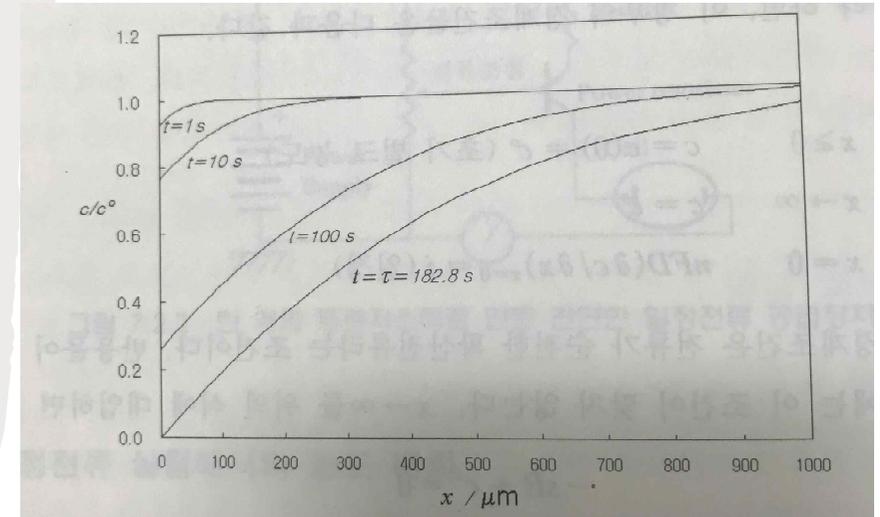
- 전극표면, $x = 0$, 에서 $c = c^*$

- $c^* = c^0 - \frac{2it^{\frac{1}{2}}}{nF(\pi D_i)^{\frac{1}{2}}}$



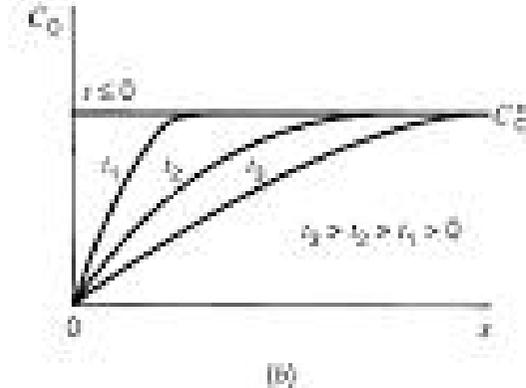
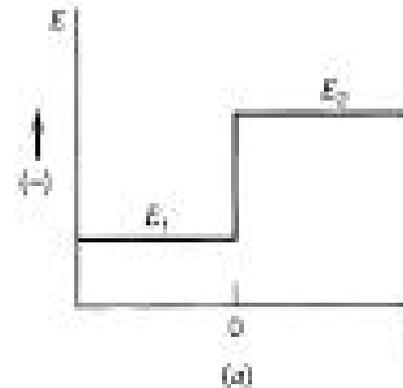
7.2 일정전류실험

- $c^* = 0$ 이 되는데 걸리는 시간 : 전이시간, τ
 - 그림 7.2.3 의 경우에는 182.8 s
 - $t = \tau ; c^* = 0 \Rightarrow \tau = \pi \frac{D_i(c^0 n F)^2}{4 i^2}$
 - $i \tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\pi D_i}}{2} n F c^0$
 - 그림은 $i = 10 A/cm^2, D = 1.0 \times 10^{-9} m^2/s, c^0 = 50 mM, n = 1$ 의 조건으로 계산
- Chronopotentiometry (대시간 전위변화측정)
 - 예) 일정한 산화전류(충전) 적용
 - 전이시간에 도달하면 전극표면의 반응물이 소모
 - 과전위 증가
 - 전극(셀)전위 상승



7.3 퍼텐셜계단과 펄스

- 퍼텐셜계단 (potential step) : 일정퍼텐셜 유지 중 급히 퍼텐셜 변경
 - 퍼텐셜스텝이 전극에 걸림
 - 전극과 전해질 사이에 갑자기 전위가 달라짐
 - 전기이중층의 충전이 시작됨
- 충전전류
 - $I = C \frac{dE}{dt}$; 전위변화가 빠르면 전류도 커짐
- Rise time : RC ; voltage step 높이 : E_s ; 전극-전해질간 전위차
 - $E = E_s \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right)$
 - $\frac{dE}{dt} = \frac{E_s}{RC} e^{-\frac{t}{RC}}$
 - $I_{\text{charging}} = \frac{E_s}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad t \rightarrow \infty, I_{\text{charging}} = 0$
- (충전전류가 아닌) 반응전류 (Faradic current) = 확산전류
 - $i_d = nF c^o \frac{D_i^{\frac{1}{2}}}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}} \quad t \rightarrow 0, i_d \rightarrow 0$



7.3 퍼텐셜계단과 펄스

- 퍼텐셜펄스 (potential pulse) : 퍼텐셜 변경 직후 즉시 원래퍼텐셜로 복귀

