

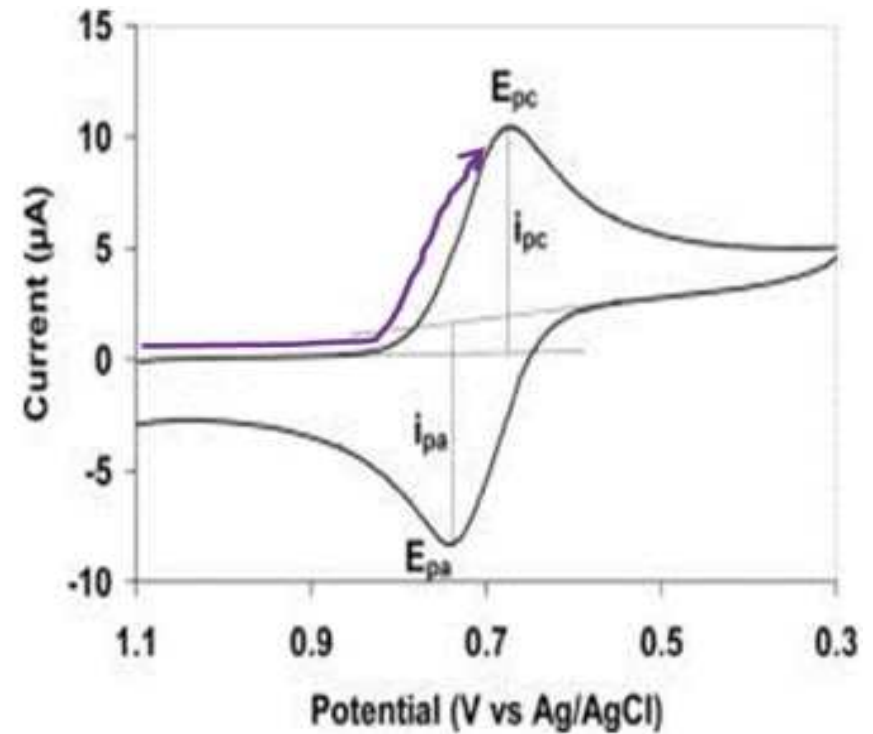
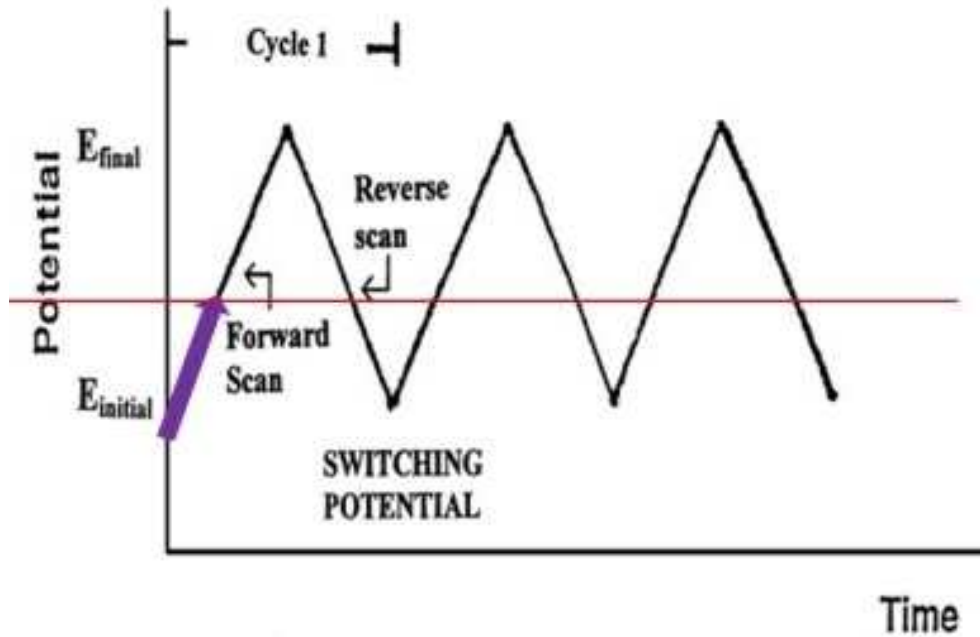


Chap 7. 연구방법(I)

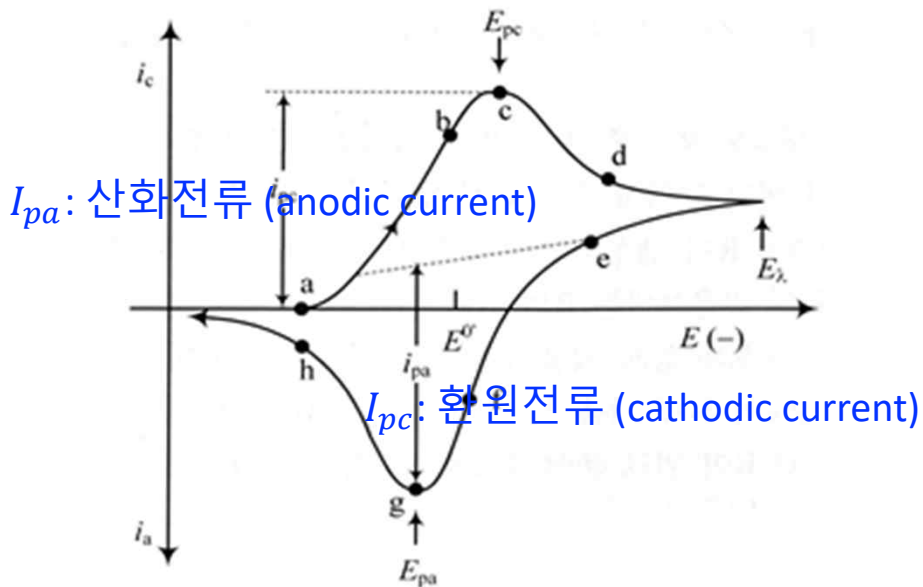
- 13th week
 - LSV
 - CV
 - Coulometry
 - RDE
 - Transient electrochemical method

7.4 전위훈기와 순환전압

- Linear sweep voltage (LSV)
 - $E = E^o \pm vt$
- Cyclic voltammetry (CV)
 - $E = E^o + vt \rightarrow E = E^o - vt$
 - 일정 전위에 도달하면 전압변화의 방향을 바꿈



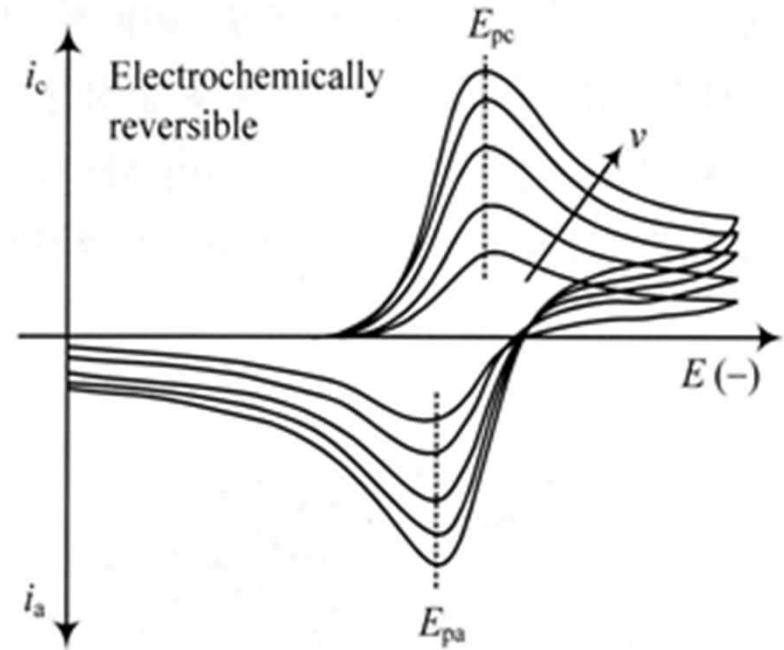
7.4 전위훈기와 순환전압



I_{pa} : 산화전류 (anodic current)

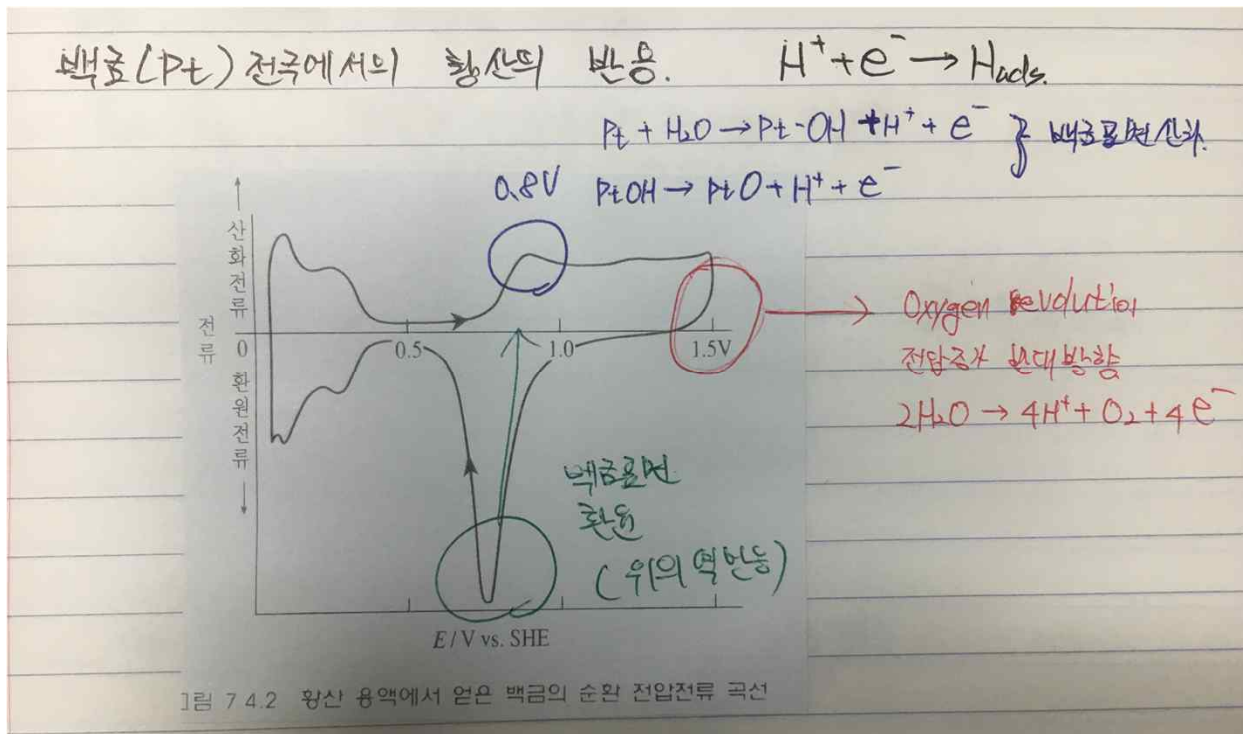
I_{pc} : 환원전류 (cathodic current)

$E_{pa} - E_{pc}$: 값이 작을 수록 가역성이 좋음



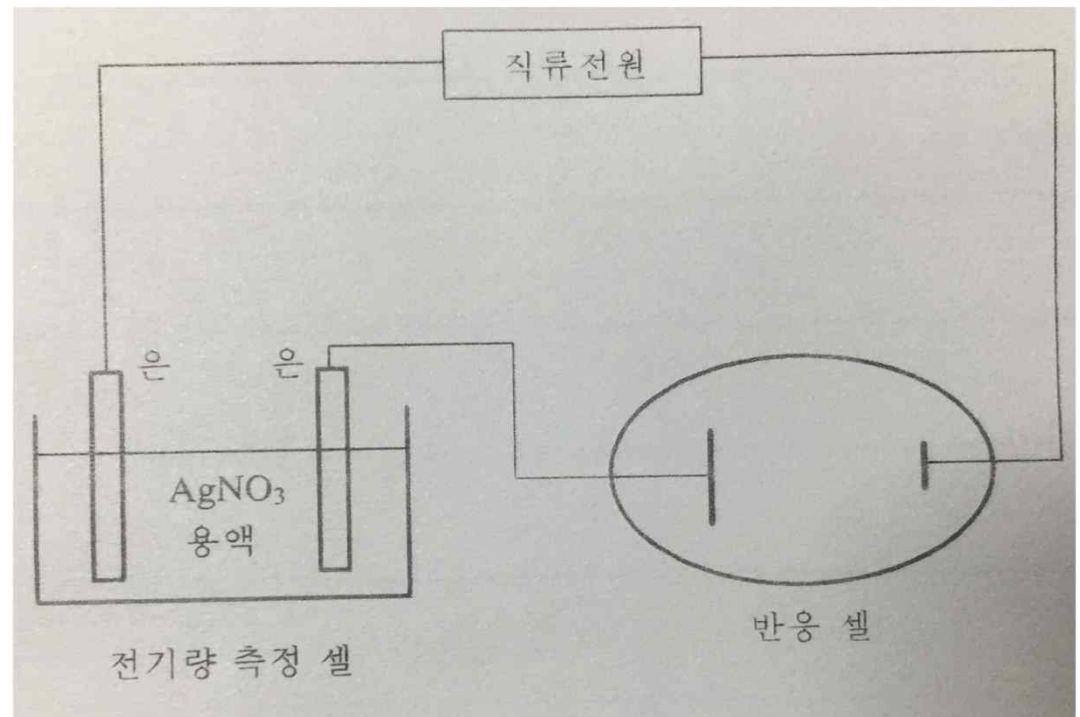
주사속도에 따른 CV

7.4 전위훈기와 순환전압

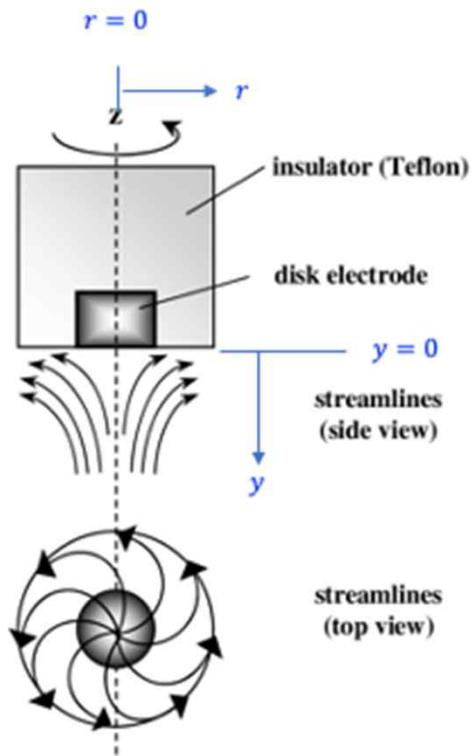


7.5 전기량측정 (Coulometry)

- AgNO_3 용액에 양 쪽에 Ag 막대 설치
→ 전류를 흘림
 - (+) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
 - (-) $\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + e^-$
- 1 F ($96,487 \text{ C/mol } e^-$)의 전기량에 대해 1 mol의 Ag (108 g) 석출
 - $Q = I t$
 - $Q = \int_0^{\tau} I(t) dt$



7.6 회전전극



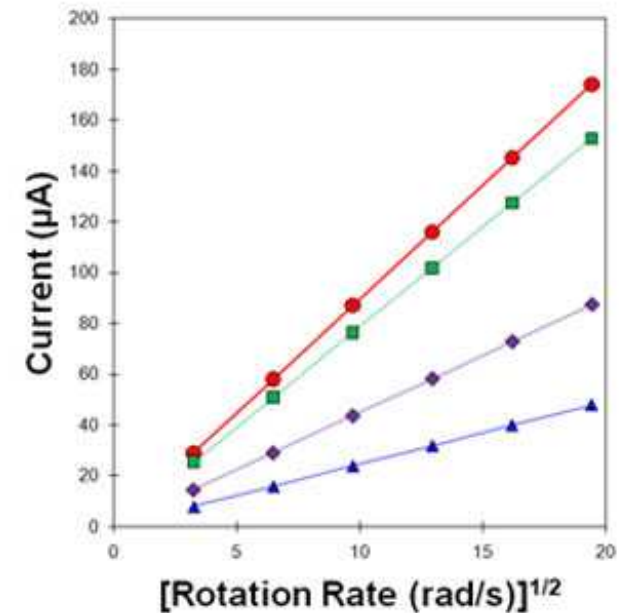
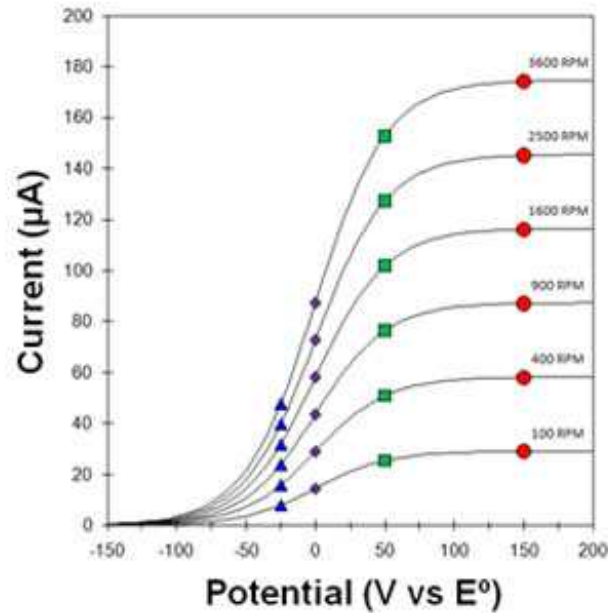
- 회전수의 증가 → 대류증가

- $\frac{dc}{dt} = D_i \nabla^2 c - v$

- 확산전류 $I_d = nF D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{y=0}$

- 회전판 전극에서는 Levich 관계식

- $I_d = 0.620nFA D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c^0$



7.8 과도전기화학실험 (transient electrochemical method)

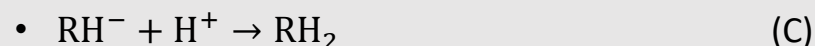
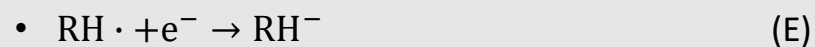
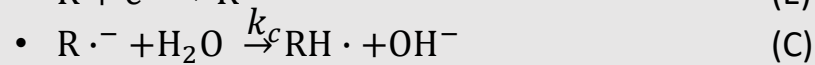
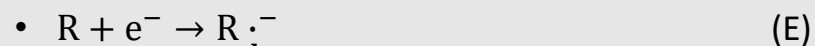
7.8.1 Coupled reaction

- 전극반응 이외의 다른화학반응이 있는 경우 (앞서는 반응)
 - $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 의 전기화학적 환원반응
 - $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ (C)
 - $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ (E)
- CE mechanism
 - (C)의 해리여부에 따라 (E)반응의 여부가 정해짐
 - $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 가 얼마나 잘 해리되었는지의 여부가 Ag^+ 의 농도에 영향을 미침(반응물의 농도)

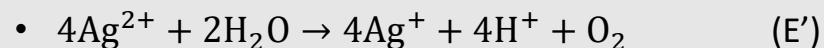
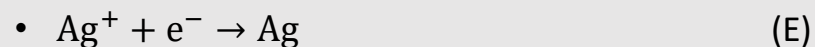
7.8 과도전기화학실험 (transient electrochemical method)

7.8.1 Coupled reaction

- 뒤따르는 반응의 경우



- ECEC mechanism



7.8 과도전기화학실험 (transient electrochemical method)

7.8.2 열역학적 영향

- Nernst equation 에 대입하면,

- $E = E^{o'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_{R^-}}$

- k_c 의 크기에 따라 $\ln \frac{C_R}{C_{R^-}}$ 의 크기가 달라짐

- k_c 가 작으면 C_{R^-} 이 작아짐 $\rightarrow \ln \frac{C_R}{C_{R^-}}$ 값이 커짐

- k_c 가 크면 C_{R^-} 이 커짐 $\rightarrow \ln \frac{C_R}{C_{R^-}}$ 값이 작아짐

- C_R 에 대해

- $\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}$

- C_{R^-} 에 대해

- $\frac{\partial C_{R^-}}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_{R^-}}{\partial x^2} - k_c C_{R^-} C_{H_2O}$

- 앞서 구한 C_{R^-} 을 Nernst equation에 대입

- CE 반응에 C_{Ag^+} 의 경우를 대입한다면,

$$\frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} = D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_f C_{Ag(NH_3)_2^+} - k_b C_{Ag^+} C_{NH_3}^2$$

7.8 과도전기화학실험 (transient electrochemical method)

7.8.3 반응속도에 미치는 영향

- 전기화학에 있어서 반응속도는 전류밀도를 의미함
- 전극표면에서 C_R, C_{R^-} 의 변화는 k_c 에 좌우됨
- Coupled reaction의 경우
 - forward reaction 의 경우 Fick 의 확산법칙에 큰 영향을 받지 않음
 - reversal reaction 의 경우에는 Fick의 확산법칙에 영향을 받는다.