



Chap 8. 연구방법 II

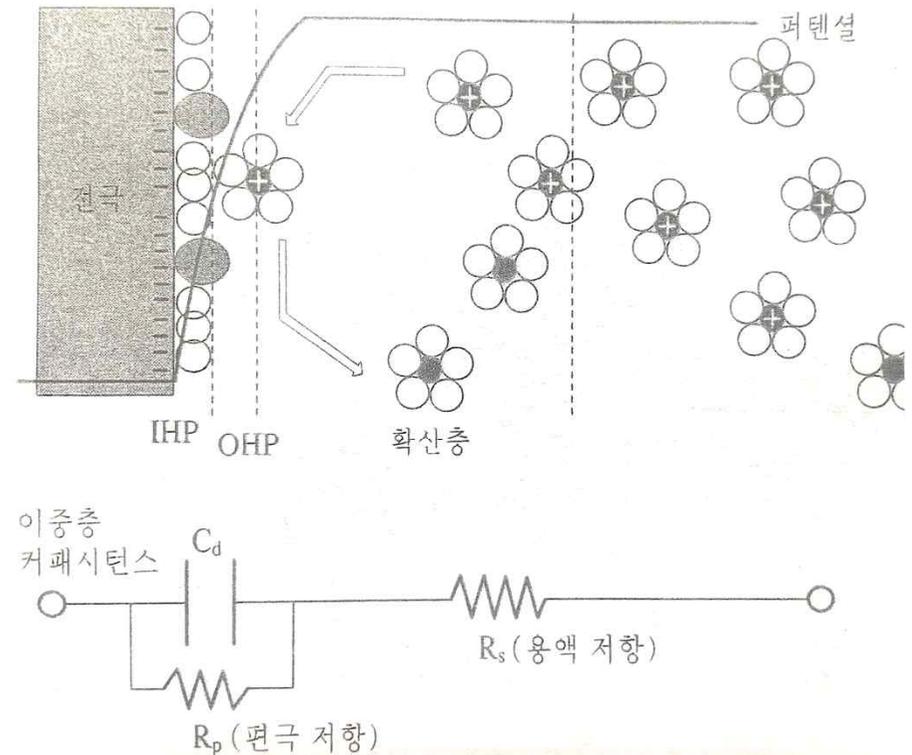
Electrochemical Impedance
Spectroscopy

14th week



8.1 교류측정과 임피던스

- 전기이중층 → 용액으로 전기(전자) 이동
 - WE → electrolyte → CE
 - EIS를 이용하여 저항, Capacitor 등을 측정해서 기술할 수 있다.
 - 전기이중층은 저항과 capacitor 등이 혼재한 구조
 - 병렬/직렬 구조의 설정이 요구됨
 - 등가회로 (equivalent circuit)



1림 8.1.1 전해질 / 전극간의 계면(위)을 나타낸 동등회로(아래)

8.1.2 전기화학과 임피던스

- 전류와 과전위의 관계는 Butler-Volmer식으로 표현
 - $i = i^o(e^{\alpha_a n f \eta} - e^{-\alpha_c n f \eta})$
 - 전체전류 = Faraday전류 + 축전전류
 - Faraday전류 : 산화/환원으로 얻어지는 전류
 - 과전압과 전류사이의 Butler-Volmer식으로 표현
 - Butler-Volmer식의 두 항 중 하나가 무시되어 Tafel식으로 변화
 - 이런 과전위를 임피던스로 표현
 - 전극 \rightarrow 전해질 or 전해질 \rightarrow 전극
 - 전자의 이동에서 극복해야할 저항을 R_p (polarization resistance)
 - R_{CT} (charge-transfer resistance)
 - R_p : 주어진 η 에서 측정된 저항
 - R_{CT} : $\eta = 0$ 일 때의 저항



8.1.3 EIS모델과 수식표현

- 전체복합저항 $Z_n(\omega)$

- $\frac{1}{Z_1(\omega)} = \frac{1}{Z_2(\omega)} + \frac{1}{Z_3(\omega)}$

- ω : 각속도, $2\pi f$ (f : 주파수)

- $Z_2 = R_p$

- Z_3 (capacitance 저항) = $\frac{1}{j\omega C_D}$

- $\frac{1}{Z_1(\omega)} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_D$

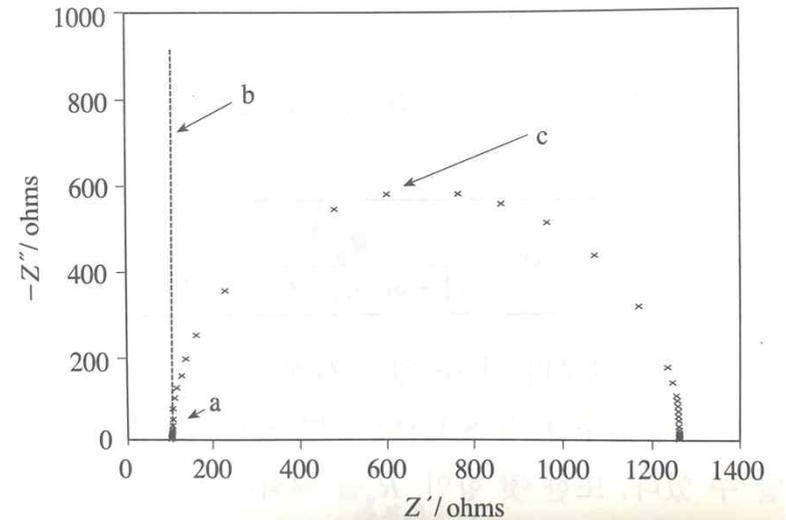
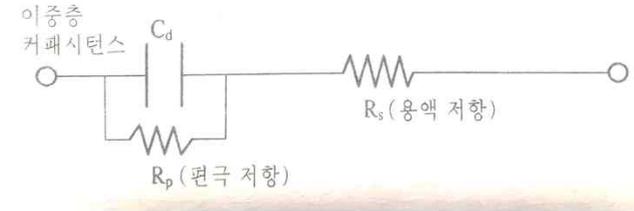
- R_s 를 포함하면 total 저항

- $Z(\omega) = R_s + Z_1(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1+\omega^2+C_d^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_d}{1+\omega^2 R_p^2 C_d^2}$

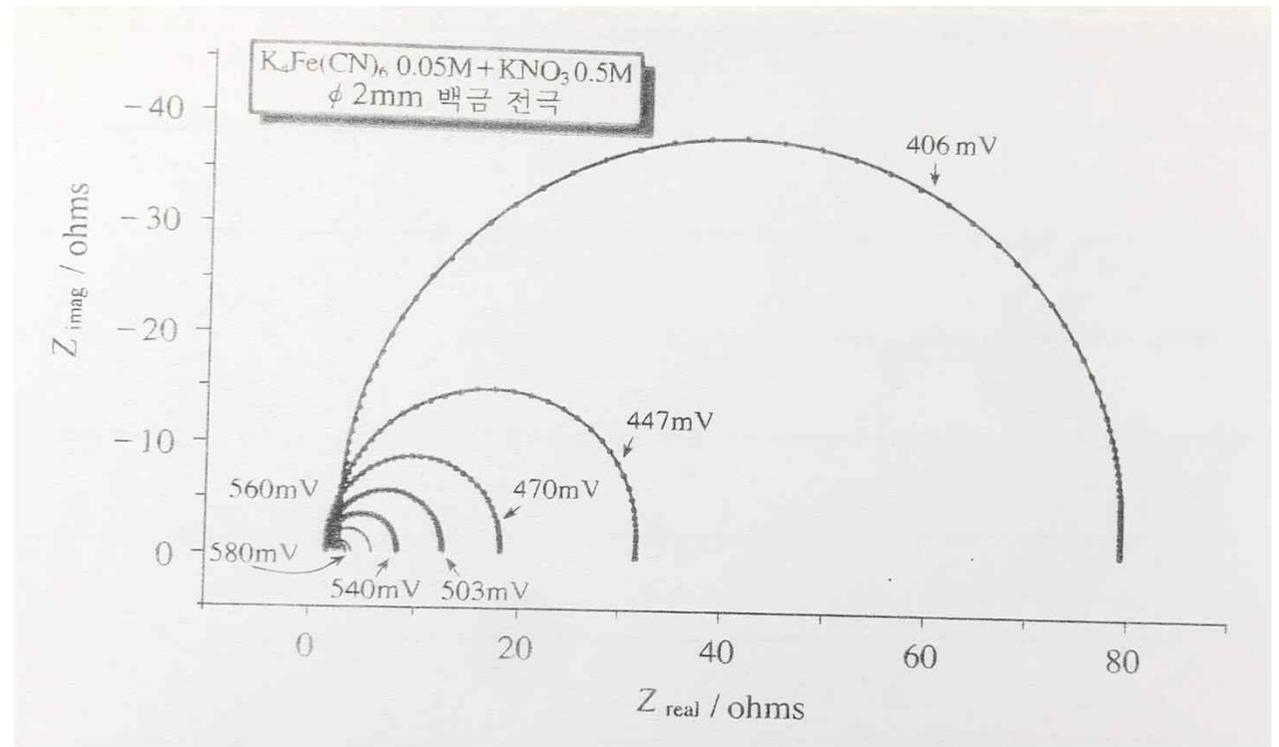
- $Z = Z' + Z''$

- $Z' = R_s + \frac{R_p}{1+\omega^2 R_p^2 C_d^2}$

- $Z'' = \frac{-\omega R_p^2 C_d}{1+\omega^2 R_p^2 C_d^2}$



8.1.3 EIS모델 과 수식표현



전압을 높이 걸어줄 수록 활성화전위가 낮아짐

8.1.4 확산과 복합저항

- $I = I_p \sin \omega t$ I_p : 최대전류치
- $E = I \cdot R_w + \frac{Q}{C_f}$ R_w 와 C_f 로 이루어진 축전기
 - $\frac{dE}{dt} = R_w \frac{dI}{dt} + \frac{Q}{C_f} \frac{dQ}{dt} = R_w I_p \omega \cos \omega t + \frac{I_p}{C_f} \sin \omega t$
 - $E = f[I, C_O(0, t), C_R(0, t)]$

t 에 대해 미분하면

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial I} \frac{dI}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_O(0,t)} \frac{dC_O(0,t)}{dt} + \frac{\partial E}{\partial C_R(0,t)} \frac{dC_R(0,t)}{dt} \tag{8.1.8}$$

$$C_O(0, t) = C_O^* + \frac{1}{nFAD_O^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^t \frac{I(t-u)}{u^{\frac{1}{2}}} du \tag{8.1.9}$$

$$C_R(0, t) = C_R^* + \frac{1}{nFAD_R^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^t \frac{I(t-u)}{u^{\frac{1}{2}}} du \tag{8.1.10}$$

$$I = I_p \sin \omega t \rightarrow I(t-u) = I_p \sin \omega(t-u)$$

$$\sin \omega(t-u) = \sin \omega t \cos \omega u - \cos \omega t \sin \omega u$$

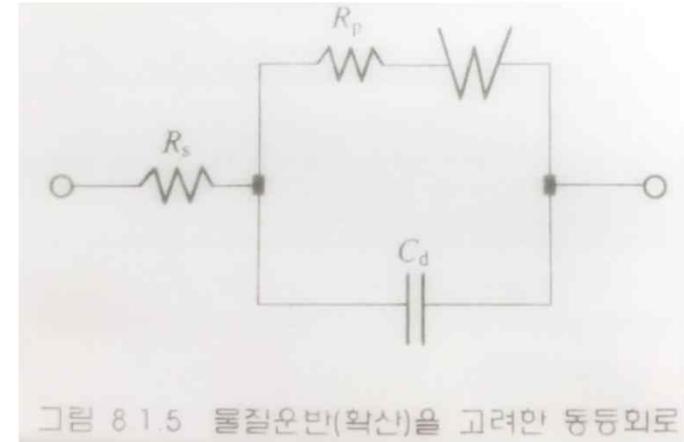


그림 8.1.5 물질운반(확산)을 고려한 동등회로

8.1.4 확산과 복합저항

- 적분 속

- $\int_0^t \frac{I(t-u)}{u^{\frac{1}{2}}} du = \int_0^t \frac{I_P \sin \omega t(t-u)}{u^{\frac{1}{2}}} du$
 - $= I_P \sin \omega t \int_0^t \frac{\cos \omega u}{u^{\frac{1}{2}}} du - I_P \cos \omega t \int_0^t \frac{\sin \omega u}{u^{\frac{1}{2}}} du$

- 식 8.1.9와 8.1.10에 대입하면, 전극표면의 농도는 sin, cos 함수로 인하여 계속 변한다. (교류전류 인가)
- 교류를 인가하더라도 일정 시간이 흐른 후 농도는 steady state 로 흘러간다.
- 교류전류가 흐를 때 사실상 한쪽방향으로 진행되는 net reaction이 없음
 - 몇 차례의 교류로 인한 순환 뒤에 다시 다른 steady state로 도달
 - $t = \infty$ 로 놓으면 식은 완성

- $\int_{\text{steady state}} \frac{I_P \sin \omega t(t-u)}{u^{\frac{1}{2}}} du = I_P \sin \omega t \int_0^\infty \frac{\cos \omega u}{u^{\frac{1}{2}}} du - I_P \cos \omega t \int_0^\infty \frac{\sin \omega u}{u^{\frac{1}{2}}} du$

8.1.4 확산과 복합저항

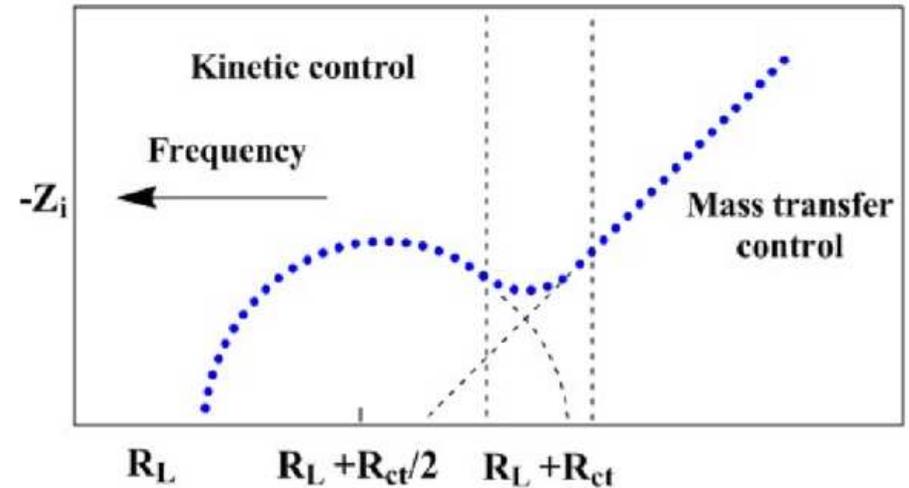
- RHS 의 적분값은 $I(\pi/\omega)^{1/2}$
 - $C_O(0,t) = C_O^* + \frac{I_P}{nFA(D_O\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t)$
 - $C_R(0,t) = C_R^* + \frac{I_P}{nFA(D_R\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t)$
- 식 8.1.8의 $\frac{dC_O(0,t)}{dt}, \frac{dC_R(0,t)}{dt}$ 값은 각각
 - $\frac{dC_O(0,t)}{dt} = \frac{I_P}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_O}\right)^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t)$
 - $\frac{dC_R(0,t)}{dt} = \frac{I_P}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_R}\right)^{\frac{1}{2}} (\sin \omega t + \cos \omega t)$
- 식 8.1.8에 대입하고 Nernst equation 에 적용하면,
- $E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R}$
 - C_R 은 상수, E 를 C_O 에 대해 편미분 $\rightarrow \frac{\partial E}{\partial C_O} = \frac{RT}{nFC_O}$ 식 8.1.8 에 대입 $\frac{\partial E}{\partial I} = R_P$
- $\frac{dE}{dt} = \left(R_P + \frac{\sigma}{\omega^2}\right) I_P \omega \cos \omega t + I_P \sigma \omega^{\frac{1}{2}} \sin \omega t$ (8.1.18)
 - $\sigma = RT/n^2F^2A\sqrt{2} \left(\frac{1}{D_O^{1/2}C_O^*} + \frac{1}{D_R^{1/2}C_R^*}\right)$

8.1.4 확산과 복합저항

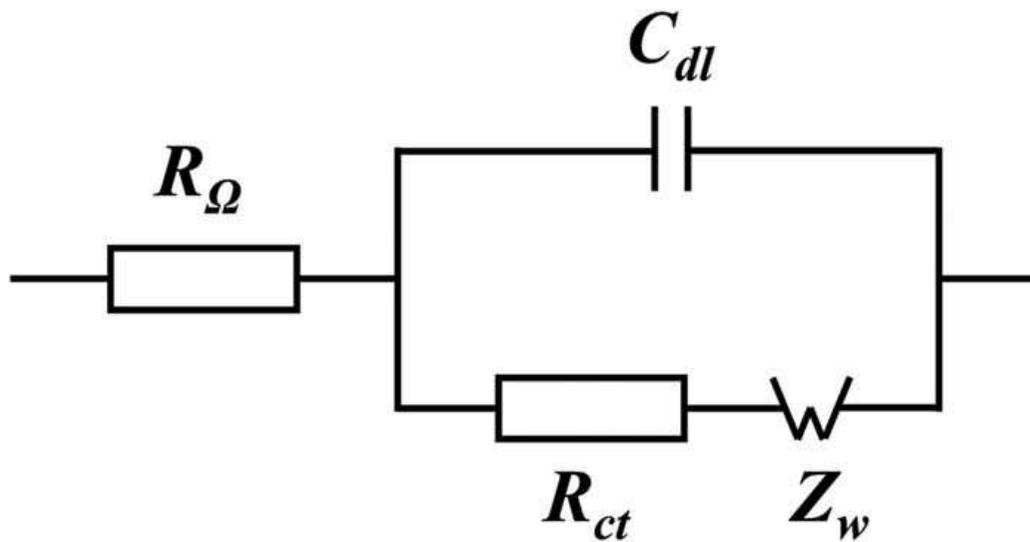
- 식 8.1.18의 $I_P \omega \cos \omega t$ 와 $I_P \omega \sin \omega t$ 는 $\frac{dI}{dt}$
 - $\frac{dE}{dt} = R_w \frac{dI}{dt} + \frac{Q}{C_f} \frac{dQ}{dt} = R_w I_P \omega \cos \omega t + \frac{I_P}{C_f} \sin \omega t$ (8.1.7)
 - 식 8.1.8과 비교하면, $R_w = R_p + \frac{\sigma}{\omega^2}$, $\frac{1}{C_f} = \sigma \omega^{\frac{1}{2}}$

- Z_f 는
 - $R_w = R_p + \frac{\sigma}{\omega^2}$
 - $Z_f'' \left(\frac{1}{C_f} = \sigma \omega^{\frac{1}{2}} \right)$, C_f is pseudo-capacitance $\rightarrow Z_f' = -(\omega C_f)^{-1} = -\sigma \omega^{-1/2}$
- $Z_f = R_w + Z_f' = R_p + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j \sigma \omega^{\frac{1}{2}}$ (8.1.22)
 - R_w 와 Z_f' 는 $\omega^{-\frac{1}{2}}$ 의 함수 \rightarrow plot 하면 직선 (기울기 $\rightarrow \sigma \rightarrow D$, 절편 $\rightarrow R_p$)

- R_w 와 Z_f' 는 90° 의 위상차 이므로 그 합은
 - $(R_w^2 + Z_f'^2)^{\frac{1}{2}}$
 - $Z_w = \left(\frac{2}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma$; Warburg impedance
 - 실수항과 허수항을 도식하면 그 기울기는 1



8.1.4 확산과 복합저항



- Randles equivalent circuit :
 - diffusion을 고려한 등가회로
- R_p 대신 Z_f 를 R_p 자리에 대치 $\rightarrow Z_1$ (eq 8.1.3)
 - $Z(\omega) = R_s + Z_1(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_d}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2}$

8.1.4 확산과 복합저항

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\sigma\omega^{\frac{1}{2}}(C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2} - j \frac{\omega C_d (R_{CT} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2 + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}(\omega^{\frac{1}{2}} C_d \sigma + 1)}{\sigma\omega^{\frac{1}{2}}(C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2}$$

• 주파수가 작을 때 ($\omega \rightarrow 0$)

$$Z = R_S + R_P + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - j(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} + \sigma^2 C_d)$$

• 직선이며 기울기는 1 외삽하여 x절편은 $R_S + R_{CT} - 2\sigma^2 C_d$ 로부터 C_d 와 σ 를 구함

• 직선이 나타나기 전까지는 반응속도의 영향을 받으나, 직선이 나타나는 작은 ω 에서는 물질이동의 지배를 받음

• 주파수가 클 때 ($\omega \rightarrow \infty$)

• Eq 8.1.3에서 오른쪽 뒤의 두 항, $Z'(\omega), Z''(\omega)$ 로부터

$$\left(Z'(\omega) - R_S - \frac{R_P}{2}\right)^2 + \left(Z''(\omega)\right)^2 = \left(\frac{R_P}{2}\right)^2$$

• 실수축에 $R_S, R_S + R_P$ 의 두 점을 지나며, 반지름은 $\frac{R_P}{2}$ 의 원의 방정식

• Warburg impedance는 낮은 주파수 영역에서 발생

• 실수축과 허수축 사이의 기울기는 1, x-절편 (실수축 절편)은 $(R_S + R_P) - R_P^2 \lambda^2 C_d$ 인 직선

$$\lambda = \frac{k_f}{\sqrt{D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_R}}$$

• 과전위가 양인지 음인지에 따라 k_f, k_b 중 한 항은 없어지기 때문에 전기화학 반응상수를 구하는데도 유용하게 이용된다.

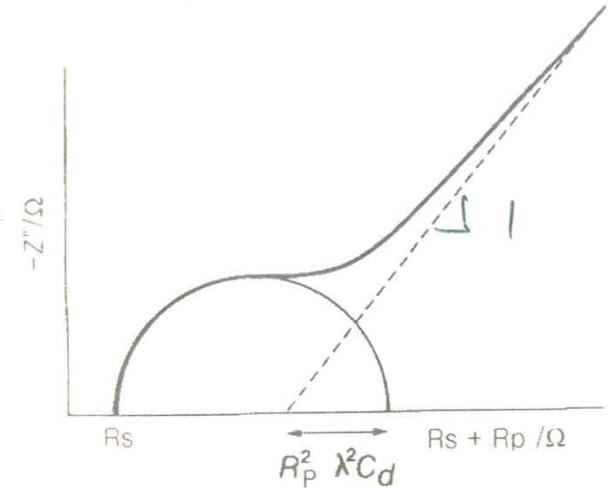


그림 8.1.6 그림 8.1.5에 보인 동등회로에 대한 임피던스 신호

8.1.5 EIS 결과의 도시방법들

- $Z'(\omega) + Z''(\omega)$ 의 실수부 vs. 허수부 도식은 Nyquist plot.

- Bode diagram

- $\log Z'(\omega)$ vs. $\log \omega$

- Z' 와 Z'' 사이의 위상각 vs. $\log \omega$

- $Z(\omega) = R_S + \frac{R_P}{1 + \omega^2 R_P^2 C_d^2} - j \frac{\omega R_P^2 C_d}{1 + \omega^2 R_P^2 C_d^2}$

- 낮은 주파수 ($\omega \rightarrow 0$): $Z(\omega) \cong R_S + R_P$ 즉, $\log(R_S + R_P)$

- 높은 주파수 ($\omega \rightarrow \infty$): $Z(\omega) = R_S$

- 중간영역: $Z(\omega) \cong R_S - \frac{1}{\omega C_d}$

- 위상각 ϕ 의 최대값은 $\log \phi$ vs. $\log \omega$ 의 도식으로 구함

- $\omega_{max} = \frac{1}{R_P C_d} \left[1 + \frac{R_P}{R_S} \right]^{\frac{1}{2}}$

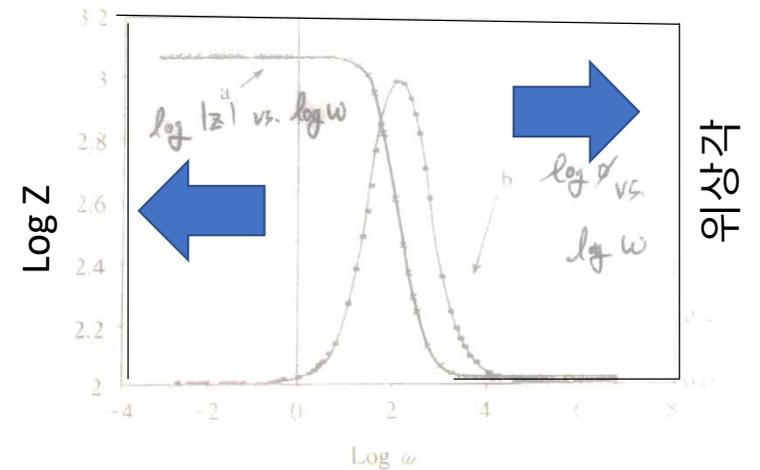


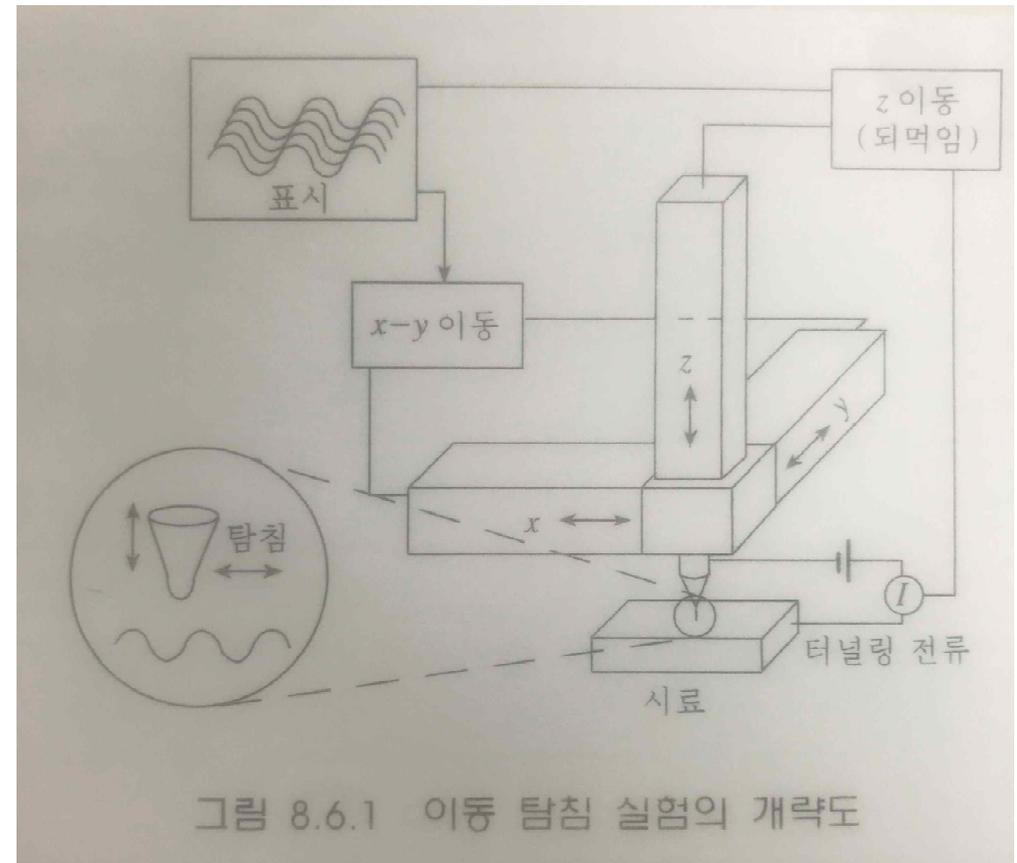
그림 8.1.8 그림 8.1.3에서 사용안 값들을 사용해서 얻은 Bode plot
 (a) $\log |Z|$ vs $\log \omega$ plot 및 (b) $\log \phi$ vs $\log \omega$ plot
 위상각의 단위는 $\pi/2 (= 90^\circ)$ 임

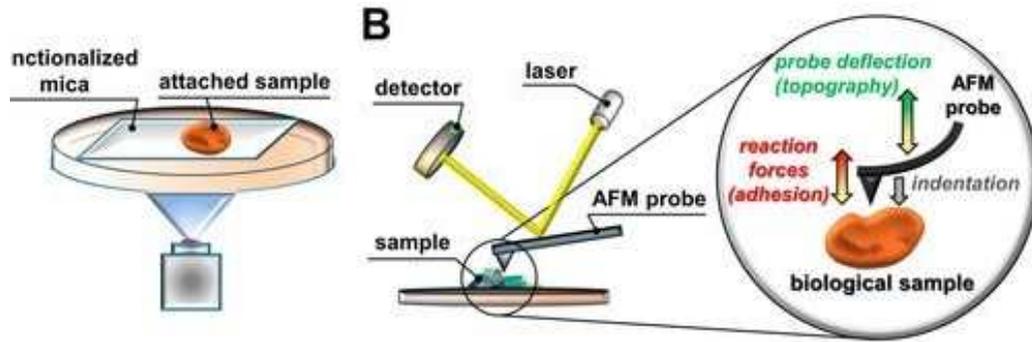
8.3 분광학적 실험

- 분광학적 방법의 도입
 - 순수전기화학: 전류, 전위만을 측정하기 때문에 활성중간체의 규명이 어려움
 - CV, EIS 등을 통한 열역학적 분석만 가능
 - 분광학적인 방법을 이용하여 전기화학반응 중간체들 간의 반응 시 들뜬 상태로부터의 형광을 관측
 - 전기화학적 발광 (electrogenerated chemiluminescence)
 - X-선 분광법 : 전기화학반응 중의 전극표면의 변화를 관측
 - 과거에는 *ex-situ* 한정이었으나 기술의 발달로 현재는 *in-situ*도 가능

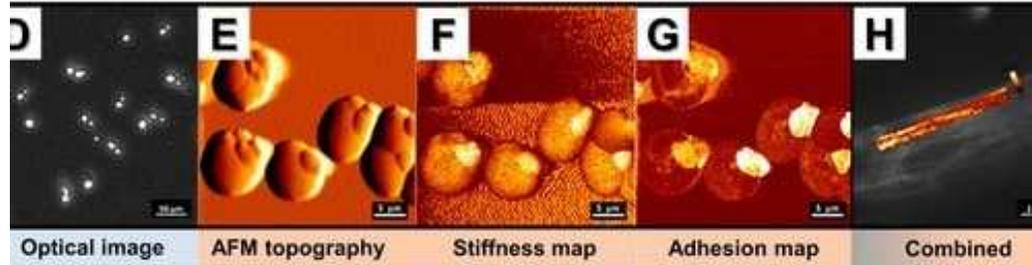
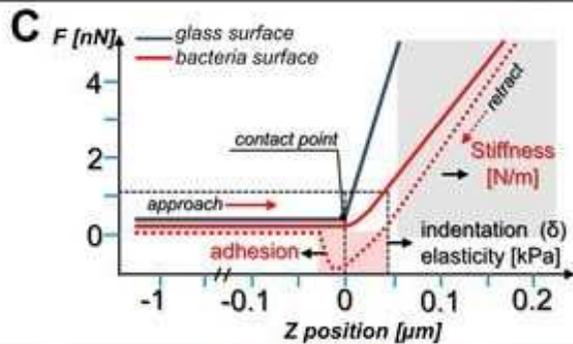
8.6 이동탐침에 의한 전극표면 조사

- 주사터널링 미시법 (scanning tunneling microscopy, STM)
 - 시료표면 가까이 위치한 바늘이 x, y 축 혹은 z 축 방향으로 움직이면서 전압을 가함
 - 압전현상을 이용한 측정법
 - 압전현상: 역압전압으로 전압에 따라 결정의 크기가 변함
 - 시료와 탐침사이에 전압을 거어주면 시료와 탐침사이의 거리에 따라 전자터널링에 의하여 전류의 세기가 결정되어 이를 기록함





8.6 이동탐침에 의한 전극표면 조사



- 원자힘 탐침법 (atomic force microscopy, AFM)

- 용수철막대에 고정된 탐침이 시료표면을 지날 때 탐침과 시료표면의 원자들 사이의 상호작용으로 바늘의 높낮이가 미세하게 변함을 기록
- STM과는 달리 표면이 전도성을 띠지 않아도 관측이 가능하기 때문에 보다 광범위하게 사용 됨
- AFM 의 공간분해능은 STM 과 거의 같음