

電氣化學的 Oscillator에 대한 LLEWLLYN CRITERION의 간단한 적용에 관한 연구

인 경 수 · 박 용 성* · 경 천 식**

工業化學科

<요 약>

니켈(II)(Nickel(II))의 배위자 촉매의 전기화된 反應에 대한 연구는 폴라로그라피극선에서 負의 저항을 독특한 minimum과 함께 보여준다. 이 논문에서는 이 부(負)의 저항을 만들어내는 현상이 원인이야 어떻게 하는 자에 어떤 세에서인지 전기화학적 Oscillator를 만들 수 있다는 것을 보여주었다. 또한 이에 대한 간단한 수학적인 식을 전개하여 Llewellyn Criterion⁽¹⁾⁽²⁾을 적용해 보았다.

A Study On Some Simple Electrochemical Oscillator Application of the Llewellyn Criterion

Ahn, Jeong Soo · Park, Yong Sung

Dept. of Industrial Chemistry

Jung, Chun Suk

Dept. of Electronics

<Abstract>

Reduction of Ni(II) ions in the presence of thiocyanate ions may be taken as an example of the reaction which is catalyzed by a surface-active compound. The polarographic curve of the reduction in the presence of considerable concentrations of thiocyanate ions has a characteristic minimum with a section of negative resistance. A great number of papers demonstrated that all systems with a negative resistance may be used to build an electrochemical oscillator, regardless of this phenomenon. In this paper, we are attempted to elucidate the mathematical formalism of this chemical oscillatory phenomenon in some typical cases on the basis of Llewellyn Criterion.

I. 서 론

전기化學的 촉매에 있어서 고계 되는 가장 간단한 선지임피던스(cell impedance)는 용액의 저항 R_s 와 series를 이루고 있는 二重層(double layer)의

키메시탄스(capacitance)이다. 대응하는 complex impedance 평면은 횡좌표는 실수선으로 표시된다. R_s 에 의한 positive feed back을 통한 電子的의상은 R_s' 와 같은 크기만큼 횡좌표의 경편은 초기상태로 옮겨준다. 그림 1-a와 1-b에서 안정된 상태의 조건이라는 것은 $R_s - R_s' > 0$ 이라고 결론지

* 공업화학계 강사
** 전기공학계 강사

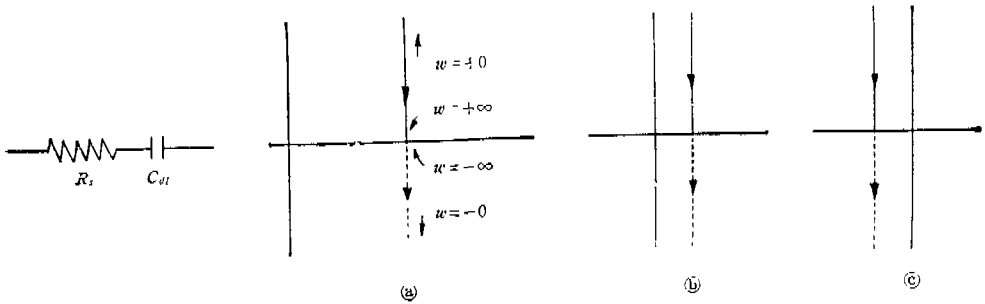


Fig. 1. 전극반응이 없을 때의 전기화학(半)전지의 등가 회로 (a) (b) (c)에서는 R'_s 의 양에 의한 R_s 의 보상효과 (예 positive feed back) (a) $R'_s=0$, $R'_s < R_s$, (c) $R'_s > R_s$ 후자의 경우에 있어서 회로가 Llewellyn Criterion에 의해서 不安定하다.

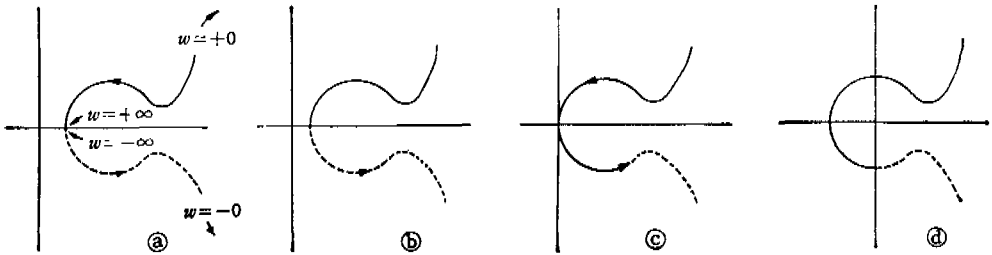
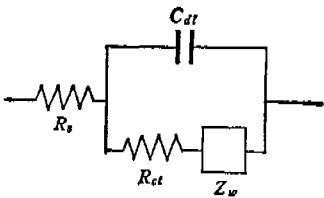


Fig. 2. 전극反應이 存在할 때 전기화학(半)전지의 등가 회로

이키 표시된 것은 正의 Charge transfer 저항과 Warburg 임피던스⁽⁶⁾를 나타낸 것이다. iR 보상효과는 복소수임피던스평면에 그렸다. (a)=보상효과가 無인 경우 (b)=充分치 못한 경우 (c) 정확한 경우 (d)과(過) 보상된 경우이다. 이외로는 a와 b인 경우에만 安定하다.

을 수 있다. $Ni(II)$ 이 $NaSCN$ 용액에 녹아있는 cell의 저항과 외부 Inductor와 series를 이루어서 전기化學的 Oscillator가 구성된다고 믿고 있다⁽³⁾⁽⁴⁾ 전기化學的 電池 등가 回路는 Fig. 2.로 다시 그릴 수 있는데 이것은 tunnel diode oscillator와 같은 것이다.

따라서 $Z(s)$ 를 영(零)의 term으로 정리하면.

$$Z(s) = R_s + sL + \frac{R_{ct}}{sR_{ct}C_{dl} + 1}$$

$$= \frac{R_{ct} + LC_{dl}s^2 + (L + R_s R_{ct} C_{dl})s + R_s + R_{ct}}{sR_{ct}C_{dl} + 1} \dots (1)$$

그러면

$$s = - \frac{L + R_s R_{ct} C_{dl} \pm \{(L + R_s R_{ct} C_{dl})^2 - 4\}}{2R_{ct}LC} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{ct}C} + \frac{R_s}{L} \right) \pm \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{1}{R_{ct}C} + \frac{R_s}{L} \right)^2 - \frac{R_s + R_c}{R_{ct}LC} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots (2)$$

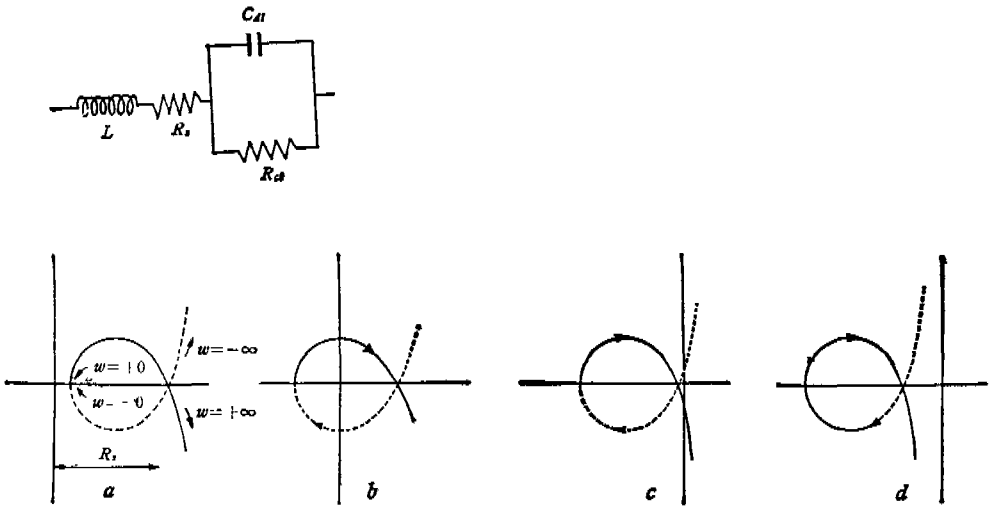


Fig. 3. 外部 Inductance L 과 짝의 charge transfer 저항 R_{ct} . 이에 대응하는 임피던스 복소수평면에 나타낸 등가回路. 이系는 R_s 가 충분히 클때만 안정하다. (즉 a, b)

따라서 나온 조건일때 Oscillation이 일어난다.

$$\sigma \geq 0 \text{ 혹은 } \frac{1}{R_{ct}C} + \frac{R_s}{L} \leq 0 \quad (3)$$

그리고 $\omega > 0$ 혹은

$$\frac{R_s + R_{ct}}{R_{ct}LC} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{R_{ct}C} + \frac{R_s}{L} \right)^2 > 0 \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{R_{ct}C} - \frac{R_s}{L} \right)^2 < \frac{4}{LC}$$

不安定度에 관한 Criterion은 式(3)과 Fig. 3에 나타나 있다.

II. 理論 및 본론

수학적 分析

$R \rightarrow O + ne$ 의 거극반응이 평면확산과 1次반응의 조합이며 cell의 임피던스는 Fig. 2의 등가회로로 표시된다.

임피던스 $Z(s)$ 가 썸인에서 실수부와 허수부를 分析하려고 한다.

charge transfer 저항은 다음식으로 주어진다.

$$R_{ct} = (nFA)^{-1} \left\{ C_R \frac{\partial \vec{k}}{\partial E} - C_O \frac{\partial \overleftarrow{k}}{\partial E} \right\}^{-1} \quad (5)$$

여기서 \vec{k} \overleftarrow{k} 는 산화 환원反應의 속도상수이고 R 과 O 의 평균표면 농도는 C_R 와 C_O 이며 F 는 Faraday 이고 A 는 전극표면이다. 확산 impedance Z_ω 는

$$Z_\omega = R_{ct} Z(i\omega)^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$Z = \vec{k} D^{-\frac{1}{2}} + \overleftarrow{k} D_O^{-\frac{1}{2}} \quad (7) \text{로 주어진다.}$$

따라서 Fig. 2의 등가회로 impedance는

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_{ct} [(j\omega)^{\frac{1}{2}} + Z]}{j\omega R_{ct} C_{dl} [(j\omega)^{\frac{1}{2}} + 2] + (j\omega)^{\frac{1}{2}}} \quad (8) \text{로}$$

주어진다.

(6)式에다 $(j\omega)$ 대신 s 을 代入하면

$$Z(s) = R_s + \frac{R_{ct}(s^{\frac{1}{2}} + Z)}{s R_{ct} C_{dl} (s^{\frac{1}{2}} + Z) + s^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{R_s R_{ct} C_{dl} s^{\frac{3}{2}} + R_s R_{ct} C_{dl} Z s + (R_s + R_{ct}) s^{\frac{1}{2}} + R_{ct} Z}{R_{ct} C_{dl} s^{\frac{3}{2}} + R_{ct} C_{dl} Z s + s^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

$Z(s)$ 의 썸인 곳을 잡으면

$$s^{\frac{3}{2}} + Zs + \frac{R_s + R_{ct}}{R_s R_{ct} C_{dl}} s^{\frac{1}{2}} + \frac{Z}{R_s C_{dl}} = 0 \quad (10)$$

이 式의 根은

$$\{-b + (a^3 + b^3)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{3}} + \{-b - (a^3 + b^3)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{3}} - \frac{Z}{3}$$

$$- \frac{1}{2} (1 - j\sqrt{3}) \{-b + (a^3 + b^3)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \times$$

$$(1 + j\sqrt{3}) \{-b - (a^3 + b^3)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{3}} - \frac{Z}{3} - \frac{1}{2} \times$$

$$(1 + j\sqrt{3}) \{-b + (a^3 + b^3)^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} (1 - j\sqrt{3})$$

$$\{-b - (a^3 + b^2)^{1/2}\}^{1/3} - \frac{Z}{3} \sqrt[3]{\dots} \dots \dots (11)$$

$$a = -\frac{R_s + R_{ct}}{3R_s R_{ct} C_{dl}} - \frac{Z^2}{9}$$

$$b = \frac{Z^3}{27} - \frac{Z(R_s + R_{ct})}{6R_s R_{ct} C_{dl}} + \frac{Z}{2R_{ct} C_{dl}} \quad (12)$$

이것을 다시 그림으로 표시하면

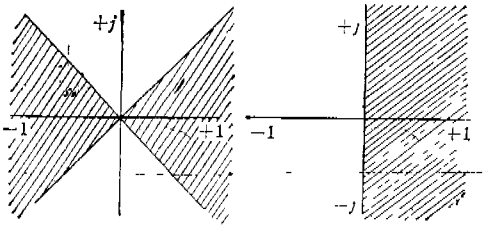


Fig. 4. 式 (10)의 근을 복소수평면에 도시한것

式 (10)의 근을 복소수 평면에 표시하면 s 값은 실선부분에 떨어진다.

결과적으로 $\sigma \geq 0$ 인 조건을 나타낸다. $\sigma = 0$ 인 경

우는 완비한 조화진동자를 낸다. 근이 허수부분이 없는 경우는 non-oscillatory instability을 나타낸다. Polarography에 있어서는 $\frac{1}{\tau}$ 보다 실적 admittance가 높은 주파수에서 많이 $Z\omega$ 을 고려대상에 넣기 때문에 등기회로는 Fig. 5.으로 단순화 시킬 수가 있다. 이에 대응하는 임피던스는

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_{dl}} \quad \dots \dots \dots (13)$$

$$Z(s) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + sR_{ct} + C_{dl}} \frac{R_s R_{ct} C_{dl} s + R_s + R_{ct}}{1 + sR_{ct} C_{dl}} \quad \dots \dots \dots (14)$$

이거치 $R_s = 0$ 이면 $s \rightarrow \infty$ 이다. 그러므로

$$s = -\frac{R_s + R_{ct}}{R_s R_{ct} C_{dl}} \quad \dots \dots \dots (15)$$

R_s 와 C_{dl} 이 거의 같에서는 不安定因子 $R_s \approx -R_{ct}$ 의條件에서 일어난다. (16)

R_s, R_{ct}, C_{dl} 이 실수이므로 s 는 허수부분이 없다. 결과적으로 non-oscillatory instability를 나타낸다. 式 (16)과 (14)는 Fig. 5.에 나와 있다.

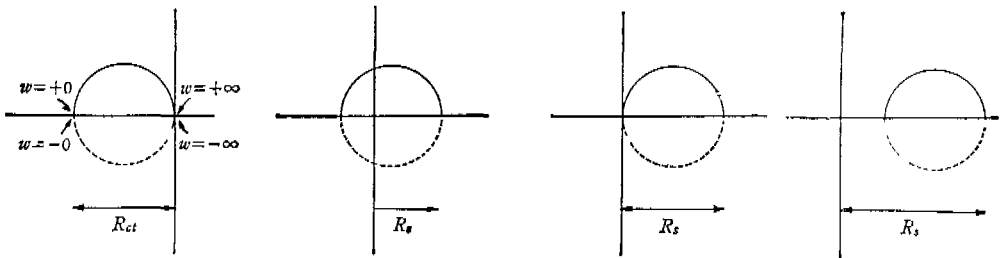
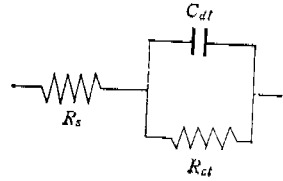


Fig. 5. 확산이 무시될때 등가 회로와 대응하는 복소수 평면 ($Z \ll 1 \therefore Z \approx R_{ct}$)

III. 실험 및 고찰

Hanging mercury electrode를 使用하여 Ni(II) thiocyanate 용액의 반기모양을 Fig. 6.의 回路를 사용하여 Fig. 7.로서 측정하였다. 다만 外部저항을

직접 선택하면 지속적인 Oscillation 모양을 볼 수 있다. 負전압을 늘려주면 진폭수가 증가하고 폭이 감소한다. 그러면 Oscillation은 트와시동자로 부터 조금씩 벗어나게 된다. 지속적이고 반복적인 피고는 다음과 같이 설명할 수 있다.

Ni(II) ion은 전극에서 소모되기 때문에 Ni(II)

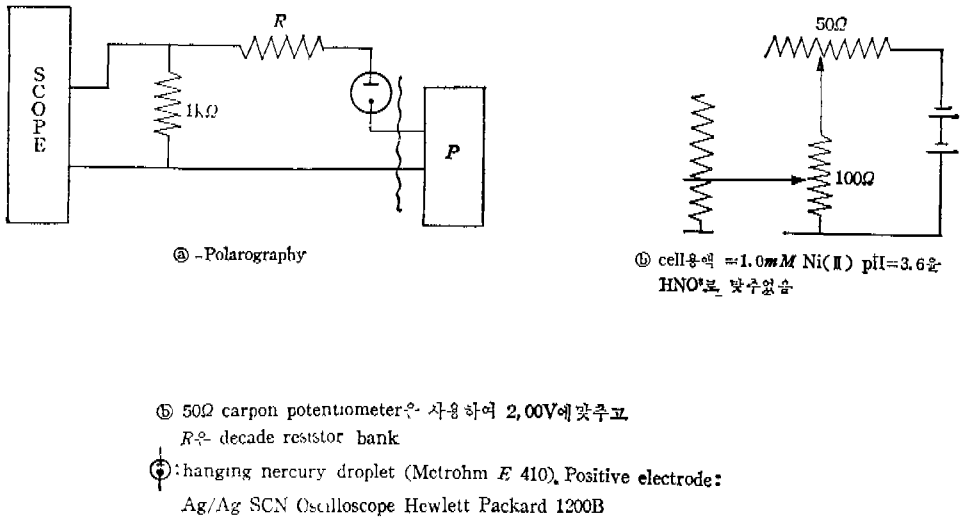


Fig. 6. 사용한 회로도

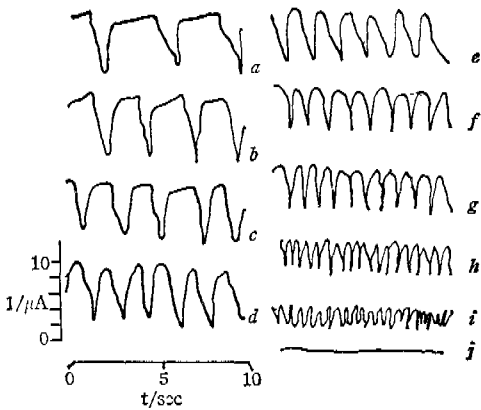


Fig. 7. 단일 수은방울에서 관찰된 안정된 상태의 oscillation. $R=50\Omega$ 을 사용하였다.
 (a) -0.95 (b) -0.98 (c) -0.97 (d) -0.95
 (e) -0.93 (f) -0.89 (g) -0.85 (h) -0.74
 (i) -0.72

의 고농도 C_0' 가 작아져서 산화대위를 통해서 낮아지기 때문에 전류는 크기의 차이를 갖을 전압값의 전류값에 접근하지만 낮아진다. C_0' 가 증가함에 따라 $|R_{ct}|$ 가 감소한다. 즉 R_{ct} 가 식(15) 식(16)에 비교해서 불변인 한 때 커지 감소한다. 그러면 전압은 급격히 더 낮은 R_{ct} 값으로 떨어진다. 그러므로

전극 전압은 한층더 큰 正의 값을 갖게 된다. 왜냐하면 환원전류가 부수적으로 증가하여 cell의 전압 강하하는 R_s 를 통과하는 iR drop의 증가로 보정해 주기 때문이다. 이 사실들은 series 저항 R_s 와 $i-E$ 곡선상의 negative branch의 상호작용으로부터 알 수 있다.

Cell 전압이 떨어짐에 따라서 전류는 감소하고 Ni(II)의 C_0' 도 급격히 감소한다. 이것은 다시 환원전류 감소시키고 따라서 iR , drop은 cell 전압을 초기상태 값으로 회복시킨다. 즉 C_0' 값이 증가함에 따라 반복적인 주기가 되풀이 된다.

이런 비정상적 태도를 보여주는 계는 많이 있다. 즉 reduction of phenyl gluoxylic acid와 ammonium metavanadate⁽⁸⁾ 같은 경우에도 식(15)(16)을 이용해 볼 수 있겠다.

참 고 문 헌

1. LLEWELLYN, F. B., *Proc., IRE.*, 21, p. 1532(1933)
2. CHU, En-Lung, *Proc., IRE.*, 32, pp.630-632(1944)
3. TAMAMUSHI, R., *J. Electronal. Chem.* 11, pp.65-67(1966)

4. MAIMSTADT, H. V., *Electronics for Scientists* p.340 BENJAMIN, New York (1967)
5. POSPISL, L., *J. Electroanal. Chem.*, 25, pp.245—247(1970)
6. JAKUSZEWSKI, B., *J. Electro anal. Chem. and Interfacial Electro Chem.*, 46, p.399.
7. LTNGANE, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, pp.39—40(1947)
8. DIEBERT, M. C., and WILLIAMS, D. L., *J. Electro Chem. Soc.*, 116, p.1290(1969).