

Cyclic Voltammetry에 의한 水銀中 金屬의 擴散係數 測定에 관한 研究

朴 相 潤

A Study on the Determination of Diffusion Coefficients of
Metals Dissolved in Mercury by Cyclic Voltammetry

Sang Yun PARK

〈목 차〉

Abstract	4. 결과 및 고찰
기호설명	5. 결 론
1. 서 언	참고문헌
2. 계산식의 유도	부 록
3. 실험 및 측정	

Abstract

Potential step chronoamperometry at the hanging mercury drop electrode is proposed for determination of diffusion coefficients of metals dissolved in mercury. The expression for which the algorithm is derived of metals. The diffusion coefficients of lead in mercury at 25°C were determined by the present technique.

1. 서 언

수은중 금속의 확산계수 값은 수은중에 용해하고 있는 금속의 상태 또는 성질 등에 관하여 중요한 정보를 얻을 수 있다.

지금까지 알려진 확산계수 측정방법에 있어서는 적하 Amalgam 전극을 사용한 Polarography 방법이나^{1,2)} Amalgam 전극을 사용한 여러가지의 Chronoamperometry 방법 등이³⁾ 있다. 이와같은 측정방법은 먼저 Amalgam 속에 용존해 있는 금속의 농도를 정확하게 파악되어져 있어야 하고

또한 복잡한 실험조작으로부터 측정이 가능하기 때문에, 많이 활용되지 않고 있다.

한편 Amalgam 생성반응의 Cyclic Voltamogram 측정방법에 있어서는 그 용출전류 즉 다시 말해서 산화전류의 Peak 값이 전위가 바뀌면서, 보다 Negative 쪽으로 옮겨갈수록, 또 주사속도의 움직임이 보다 늦을수록, 산화전류의 Peak 값이 크게되는 현상을 나타낸다.^{5,6)}

본 연구에 있어서는 이 산화전류의 Peak 값이 크게되는 현상을 정량적으로 나타낼 수 있도록 계산식을 유도하고, 그리고 모하수은전극을 사용하여 전기화학적으로 가역인 Amalgam 생성반응계에 적용시켜 가지고, 측정하여 얻은 실험결과와 유도된 계산식과의 관계를 비교 검토하고 이의 타당성 여부에 관하여 연구하였다.

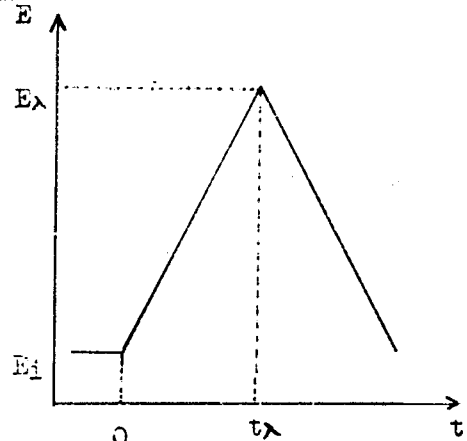
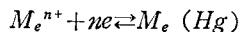
기 호 설 명

- C_o : 산화물의 농도
- C_R : 환원물의 농도
- C_o^* : C_o 의 전극표면 농도
- C_R^* : C_R 의 전극표면 농도
- C_o^* : 전해전의 산화물 농도
- C_R^* : 전해전의 환원물 농도
- D_o : 수용액중 금속이온의 확산계수
- D_R : 수은중 금속의 확산계수
- E : 전극전위
- $E^{\circ'}$: Conditional 전극전위
- E_i : 초기전위
- E_{λ} : 바꿈전위
- j : Cathode 전극을 Positive로 하였을 때의 전류밀도
- r_o : HMDE 전극의 수은구반경
- V : 전위주사 속도
- t_{λ} : 주사방향이 바뀌어지는 시간

2. 계산식의 유도

구확산 Model를 사용한 Cyclic Voltammetry.

전기화학적으로 가역인 Amalgam 생성반응의 수은중 금속의 확산계수와 Peak 전류비 $|i_p^o|/i_p^o$ 과의 관계를 비교해 보면 일반적으로 사용하고 있는 Cyclic Voltammetry 에서는 그림 1에 표시한 것과 같이 전위를 시간의 함수로서 주사시킨다. 이 때에 전기화학적으로 가역인 Amalgam 생성반응식은 다음과 같다.



$$E = E_i - Vt \quad (0 \leq t \leq t_{\lambda})$$

$$E = E_{\lambda} + V(t - t_{\lambda}) \quad (t \geq t_{\lambda})$$

$$= E_i + Vt - 2Vt_{\lambda} \quad (t \geq t_{\lambda})$$

Fig. 1 Potential sweep method (E-t curve)

이 식에 대한 전류와 전위의 관계는 그림 2와 같다. 그림 2에서 표시된 바와 같이 Anodic Peak 전류는 환원방향의 연장선상에서 일반적으로 환원반응이 잘 일어나는 것으로부터, 결정한다. 이 때에 전위가 바뀌면서 보다 Negative 쪽으로 옮겨갈 수록, 또 주사속도를 보다 느리게 움직일 수록 Cathodic Peak 전류에 대한 Anodic Peak 전류의 비율은 크게 된다. 그 원인으로 첫째는 전극이 둥근 것이기 때문에 구확산의 영향에 의한 것이며, 둘째는 반무한의 묽은용액에 대해서 전극의 크기는 유한한 것이므로 전극반응이 일어날 경우에 있어서는 전극내부에 금속이 농축되는 경향이 주요한 요인으로 작용하고 있다고 생각된다. 이상과 같은 사실을 고려해서 다음과 같은 계산식을 유도할 수가 있다.

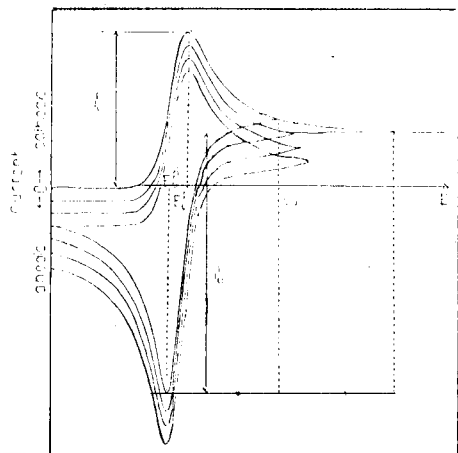


Fig 2. Cyclic Voltammogram of Formate Reaction Amalgam

지금 유한 영역내에서의 확산을 고려에 넣어서 단순한 산화, 환원계의 전극 반응식을 생각해 보면 다음과 같다.



여기서 O는 용액중 금속이온이며, R는 표하수은전극(이하 HMDE 전극이라고 약함)에서 수은층에 용해하고 있는 금속이다. 이 때에 구확산 Model에 대한 확산방정식은 다음과 같다.

초기 경계조건에 있어서 시간을 t , HMDE 전극 중심으로부터의 거리를 r 라고 하면,

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 C_0}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_R}{\partial r} \right) \quad (3)$$

$$t = 0, \quad r > r_0 \quad : \quad C_0 = C_0^* \quad (4)$$

$$t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad : \quad C_R = C_R^* \quad (5)$$

$$t > 0, \quad r \rightarrow \infty \quad : \quad C_0 \rightarrow C_0^* \quad (6)$$

$$t > 0, \quad r = r_0 \quad : \quad D_0 \frac{\partial C_0}{\partial r} = D_R \frac{\partial C_R}{\partial r} = \frac{j}{nF} \quad (7)$$

$$t > 0, \quad r = 0 \quad : \quad \partial C_R / \partial r = 0 \quad (8)$$

전극 반응식 (1)이 매우 빠르게 진행하면 전극 표면에서의 농도비는 Nernst 식으로 주어진다고 볼 수가 있다.

$$\frac{C_0^*}{C_R^*} = \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E_0') \right] \quad (9)$$

한편 Single Cyclic Voltammetry로서 그림 1에서 표시된 것과 같이 전극전위를 시간의 함수로 주사 시킨다면 다음식과 같다.

$$E = \begin{cases} E - Vt & (0 < t < t_\lambda) \\ E_\lambda + V(t - t_\lambda) = E_i + Vt + 2Vt_\lambda & (t > t_\lambda) \end{cases} \quad (10)$$

전해의 초기에는 실질상 $C_x^* = 0$ 가 되며, 그리고 $E_i \gg E_o^*$ 라고 가정 시킬 수 있다.

확산방정식 (2), (3)식을 Laplace 변환을 시키므로서 계산된다. 전극 표면에서의 O 와 R 의 농도는 다음식과 같다.

$$C_o^* = C_o^* - \frac{1}{\sqrt{\pi} D_o} \int_0^t \frac{nF}{\sqrt{t-u}} du + \frac{1}{r_o} \int_0^t G\left(\frac{D_o(t-u)}{r_o^2}\right) \left(\frac{j}{nF}\right) du \quad (11)$$

$$C_R^* = C_R^* + \frac{1}{r_o} \int_0^t H\left(\frac{D_R(t-U)}{r_o^2}\right) \left(\frac{j}{nF}\right) du \quad (12)$$

(Appen [A] 참조)

단, $G(x) = \exp(x) \operatorname{erfc}(\sqrt{x})$

$$H(x) = 3 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-\alpha_k^2 x)$$

(9), (10), (11) 및 (12)식의 관계로부터 얻어진 전류밀도의 관계식은 시간의 함수로 표시되며, 또 전류밀도의 관계식을 전극전위의 함수로 나타내기 위해서는 다음과 같은 Parameter를 도입시켰다.

$$\beta_o = \frac{D_o}{r_o^2} \left(\frac{nFV}{RT}\right), \quad \beta_R = \frac{D_R}{r_o^2} \left(\frac{nFV}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\ell_o = \left(\frac{nF}{RT}\right) (E - E_i) \quad (14)$$

$$\text{단, } E_i' = E_o^* + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_o}}$$

$$\Psi(\ell_o) = \frac{j}{nF} C_o^* \sqrt{D_o} \sqrt{\frac{nFV}{RT}} \quad (15)$$

이 Parameter로 부터 규격화해서 얻어진 적분방정식을 수치계산을 하면 Peak 전류비에 대해서는 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$\frac{|i_o^*|}{i_o^*} = 1.0000 + 4.130 \beta_o^{0.172} \cdot \beta_R^{0.465} (\ell_o - \ell_\lambda)^{0.719} \quad (16)$$

$$\text{단, } 0.0002 \leq \beta_o \leq 0.04$$

(16)식을 다시 바꾸어서 표시하면 다음식과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{|i_o^*|}{i_o^*} &= 1.0000 + 4.130 \left(\frac{D_o}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}}\right)^{0.172} \cdot \left(\frac{D_R}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}}\right)^{0.465} \cdot \left(\frac{r_o}{\text{cm}}\right)^{-1.273} \\ &\times \left\{\frac{RT}{nFV}\right\}^{0.673} \cdot \left\{\left(\frac{nF}{RT}\right) (E_o^* - E_i)\right\}^{0.719} \end{aligned} \quad (17)$$

일반적으로 Peak 전류비가 평판전극의 경우에 있어서는 이론적으로 계산을 하면 1이 된다. 그리고 (17)식에 있어서는 구확산의 영향과 전극의 크기가 유한하기 때문에 급속이 농출될 수 있는 영향등 두가지 요소는 (17)식 제2항에 포함되어 있다. (17)식에서 Peak 전류비 $|i_o^*|/i_o^*$ 를 바꿈전위 (E_λ)의 함수인 $\left\{\left(\frac{nF}{RT}\right) (E_o^* - E_\lambda)\right\}^{0.719}$ 로 plot할 것 같으면 절편에서 직선이 나타난다. 이것을 가역인

Amalgam 생성반응계에 적용시켜서 (17) 식에 사용한 여러가지 Parameter가 각각의 지수항으로 표현될 수 있는지의 타당성을 검토하고 계산식 (17)식이 성립됨이 확인될 것 같으면 다음 관계식으로 부터 수은중 금속의 확산계수 (D_R)도 계산할 수 있다.

$$\left(\frac{D_R}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right) = \left[\frac{|i_a^*/i_c^*| - 1.0000}{4.130 (D^0/\text{cm}^2 \text{S}^{-1})^{0.172} \cdot (\gamma_0/\text{cm})^{-1.273}} \times \frac{1}{\{(RT/nFV)/S\}^{0.637} \cdot nF/RT (E_s^* - E_\lambda)^{0.719}} \right]^{0.465} \quad (18)$$

단, 수용액중에서 금속이온의 확산계수 (D_0)는 별도의 방법으로 결정시킬 필요가 있다.

3. 실험 및 측정

시료용액의 조제 : 고순도 산화납(99.99%)을 극소량의 농염산에 용해시킨 뒤에, 지지염으로서 각각 1M의 KCl, KNO_3 및 NaClO_4 를 포함한 3종류에, 10mM의 납수용액을 만들었다. 측정시에는 1M의 지지염만을 포함한 수용액에 1mM Pb^{2+} 로 만들어 사용했다. 단 납이온의 가수분해를 방지하기 위해서는 수용액의 pH를 2~3으로 유지 시켰다.

HMDE 전극 : 묘하수은 전극은⁷⁾ Mitsubishi Kasei제 MIC AS-O1형을 사용했다.

측정용 Cell : H형 Cell을 제작하여 사용했다. 측정시에 있어서는 질소가스를 사용하여 시료속의 용존산소를 완전히 제거 시킨뒤에, 25°C에서 측정했다.

수은구 반경(γ_0)의 결정 : HMDE의 수은구반경 γ_0 는 이 전극의 눈금에 따라 임의의 수은방울 크기를 조절시킬 수가 있다. 임의의 각 눈금에 대해서 형성되는 수은방울을 취해서 질량을 측정하지만 한방울의 수은구 질량($\alpha\gamma_0^3$)을 각 눈금에 대하여 plot해서 점량선을 만든 것이 그림 3과 같다. 앞으로 계속 측정에 있어서는 이 점량선으로부터 수은구 반경 γ_0 를 결정하였다.

수은용액중 납이온 확산계수(D_0)의 결정 : 앞서 조제된 각 지지염을 포함하는 납수용액을 H형 Cell에 넣고 백금대극, SEC를 참조전극으로, HMDE를 작용전극으로 해서 질소가스를 충분히 통과시킨 뒤에 25°C로 Potential Step Chronoamperometry로 측정했다. 이때에 step 전위폭을 반응이 일어나지 않을 정도의 전위인 -0.4V로부터 납이온의 한계전류인 -0.8V로 했다. 확산한계전류 i 의 경시변화 $1/\sqrt{t}$ 을 조사해서 $i-1/\sqrt{t}$ 의 실험식을 구했다. 여기서 얻은 실험식은 용액의 농도를 알므로서, 구확산 Model의 계산식과 비교해서 납이온의 확산계수 D_0 를 결정했다.

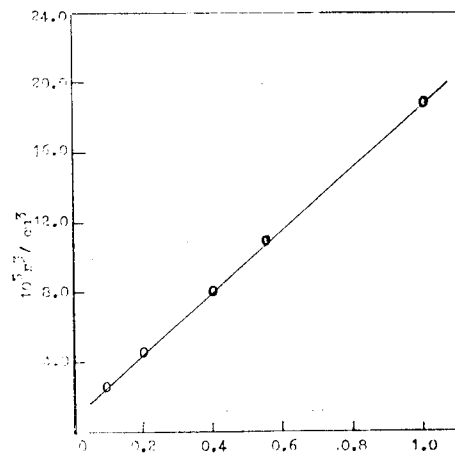


Fig. 3 Calibration curves of HMDE electrode.

수용액중 납금속의 확산계수 (D_R)의 결정: 앞서 조제된 각 지지염을 포함한 납수용액을 H형 Cell에 넣고, 초기 전압을 -0.4 Volt로 Set 시킨 뒤에 HMDE 전극의 반경(r_0), 주사속도 (V) 및 지지염을 일정한 농도로 만들어 놓고, 전위를 -1.2 Volt 부근까지 주사 시켜서 기준이 되는 납 Amalgam 생성반응의 Cyclic Voltammogram을 기록 시켰다. 이후부터는 -0.75 Volt 부근으로 부터 -0.45 Volt 까지의 범위내로 바꿈전위 (E_λ)를 약 10 mV 식 변화시켜 가면서 같은 작동으로 측정 했다. 또 1회의 측정에 따라 HMDE 전극의 수은구를 갱신시켰다. 이하의 Parameter인 r_0, V, D_0 및 E_λ 를 여러가지로 변경시켜 가면서 측정을 했다.

4. 결과 및 고찰

HMDE의 수은구 반경(r_0)의 결정 및 수용액중 납이온의 확산계수 (D_0)의 결정: 수은구 반경의 결정 실험을 행하여 얻은 결과를 사용해서 검량선을 작성한 것이 그림 3이다. 여기서 얻어진 검량선은 다음식과 같다.

$$(r_0/\text{cm})^3 = 8.70 \times 10^{-6} + 1.79 \times 10^{-4} (\times/\text{mm}) \quad (19)$$

단 (\times/mm)는 프란자눈금을 나타낸다. (19)식은 수은구가 완전한 둥근상태임을 가정한 것이다. 수은구 자체의 무게에 의한 수은구의 버틀어진 영향등은 고려치 않았다. 그러므로 이와 같은 사실에 의해서 발생하는 오차는 제거할 수가 없다. 그러나 검량선에는 재현성이 나타났기 때문에 측정 오차를 최소한으로 줄일 수 있으므로 프란자 눈금을 $0.25\text{mm} \leq \times \leq 0.6\text{mm}$ 의 범위 이내에서 실험을 했다.

확산계수 D_0 에 관해서는 수용액중 납이온 확산계수 측정 실험에 의해서 $i-1/\sqrt{t}$ 의 플이를 했다. 그림 4은 KCl 지지염을 포함한 1.4mM 납수용액에서 얻어진 전류-시간 곡선의 해석결과를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$(i/A) = 1.31 \times 10^{-6} + 12.2 \times 10^{-6} \{(1/\sqrt{t})/S^{-1}\} \quad (20)$$

한편, 용액중 금속이온의 Bulk 농도하에서 구전극에서 얻어진 전류-시간 곡선은 이론적으로 (21)식과 같다.

$$i = nFAD_0 C_0^* \cdot \frac{1}{r_0} + nFA \sqrt{D_0 C_0^*} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (21)$$

(Appen [B] 참조)

$$\text{단 } A = 4\pi r_0^2$$

(20), (21) 식을 비교해서 정리하면

$$1.31 \times 10^{-6} = 4\pi nF r_0 D_0 C_0^* \quad (22)$$

$$12.2 \times 10^{-6} = 4 \sqrt{\pi nF r_0^2} \sqrt{D_0 C_0^*} \quad (23)$$

이 연립방정식을 농도 C_0^* 의 값을 대입시켜서 풀면

$$D_0 = 8.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$$

$$r_0 = 4.70 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

였다. 한편, 검량선 (19)식으로 부터 이 경우 수은구 반경 r_0 을 계산해 보면

$$r_0 = 4.68 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

가 된다. 위의 결과와 매우 잘 일치함을 알았다. 또 이 경우에 확산계수 (D_0)도 같은 식으로 계산해 볼것 같으면, 정도가 좋은 계산값이 얻어질 수가 있다고 생각된다.

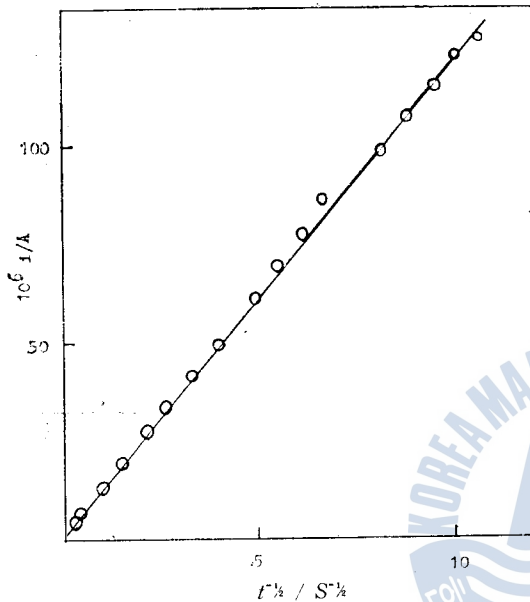


Fig 4. Calibration curve of $i-1/\sqrt{t}$ by the potential step chronoamperometry method. (A)

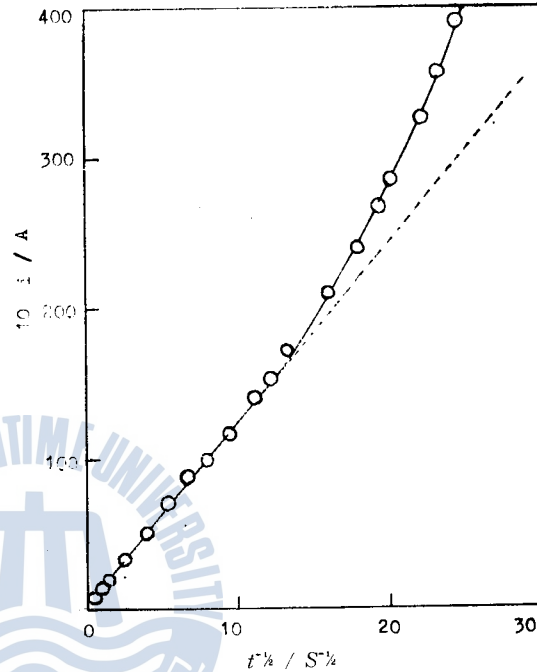


Fig 5. Calibration curve of $i-1/\sqrt{t}$ by the potential step chronoamperometry method. (B)

그림 4에 표시된 측정 결과를 다시한번 시간대의 짧은 곳의 전류값까지 해석한 결과를 그림 5에 표시하였다. $t = 5ms$ 이하에서는, (20) 식으로 주어지는 직선으로부터 계산할 수 있다. 시간대가 짧아짐에 따라 오차가 크게 나타남을 알 수가 있다. 이것은 짧은 시간대에 있어서는 측정 전류에 이종층 용량의 충전 전류가 어느정도 포함되어져 있기 때문이다.

계산식의 타당성 검토(Cyclic Voltammetry의 해석): (17)식에서 기대되는 것과 같이 실제의 Amalgam 생성반응에 충분히 적용 가능하다고 할 것 같으면 주사속도와 수용액중 납이온의 확산계수 (D_0)와 HMDE 전극의 수은구 반경을 일정하게 만들어도 Peak 전류비 $|i_p^*/i_p^0|$ 는 바꿈 전위의 함수 $\left\{ \left(\frac{nF}{RT} \right) (E_p^* - E_p^0) \right\}^{0.719}$ 에 대해서는 절편값이 1인 직선성을 나타낸다. 그러므로 실제로 실험 측정에 있어서 r_0 , V 및 지지염의 농도를 일정하게 만들어 놓고, D_0 를 일정하게 만들며 따라 바꿈 전위를 변화시켜 가면서 Peak 전류비 $|i_p^*/i_p^0|$ 를 계산했다. 이 결과를 그림 8에 나타내었다. 실험 측정시에 r_0 및 V 의 값은 다음과 같다.

$$3.77 \times 10^{-2} \text{ cm} \leq r_0 \leq 4.88 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

$$20 \text{ mV} \leq V \leq 80 \text{ mV}$$

이 범위내로 γ_0 및 V 의 값을 이용하여 측정을 하였으며, 여러가지 지지염의 종류를 바꾸면서 도 측정을 하였다. 일정한 주사속도와 HMDE 전극의 수은구 반경에 대해서 바꿈전위를 보다 더 Negative 쪽으로 가져갈 수록 Peak 전류비 $|i_a^p|/i_c^p$ 는 더 큰 값으로 나타났다. 또 일정한 바꿈전위 및 HMDE 전극의 수은구 반경에 대해서 주사속도를 보다 더 느리게 움직일수록 Peak 전류비 $|i_a^p|/i_c^p$ 는 더 큰 값으로 나타났다. 또 주사속도를 일정하게 고정해 두고, HMDE 전극의 수은구 반경이 크짐에 따라서 cathodic peak 전류 및 Anodic Peak 전류는 함께 큰 값을 갖는 경향으로 나타났다. 이것은 수은구 반경이 크짐에 따라 전극의 표면적이 크게된데 기인한 것이라고 생각된다. (그림 6.7.8 참조)

예상한 바와 같이 각각의 주사속도에 따라서 $|i_a^p|/i_c^p - \left\{ \frac{2F}{RT} (E_c^p - E_a) \right\}^{0.719}$ 곡선의 해석 결과는 절편 1를 얻는 좋은 직선성으로 나타났다. 이와 같은 결과는 유도된 계산식 (17)식이 납의 Amalgam 생성반응을 정확하게 나타내고 있다고 생각을 하여도 틀림이 없겠다. 다시말하면 이 경우에 Amalgam 화에 따른 화학적 영향은 그렇게 크지는 않으며, 물질이동은 확산에 의해서 주로 좌우되고 있다고 생각해도 좋다.

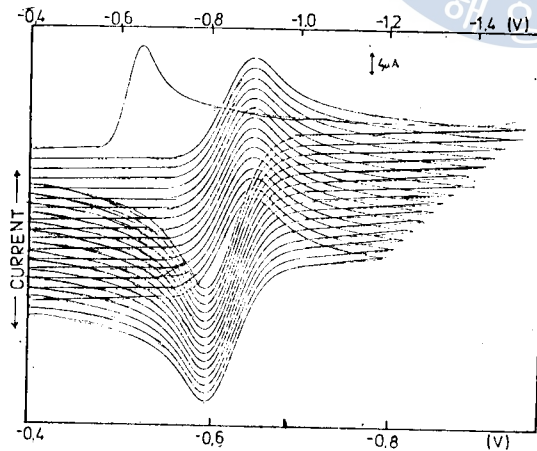


Fig 7. Cyclic voltammogram of lead amalgam reaction formate. 1.4 mM Pb^{2+} -1M KCl, $r_0 = 3.77 \times 10^{-2}$ cm, $V = 60$ mV/S (25°C)

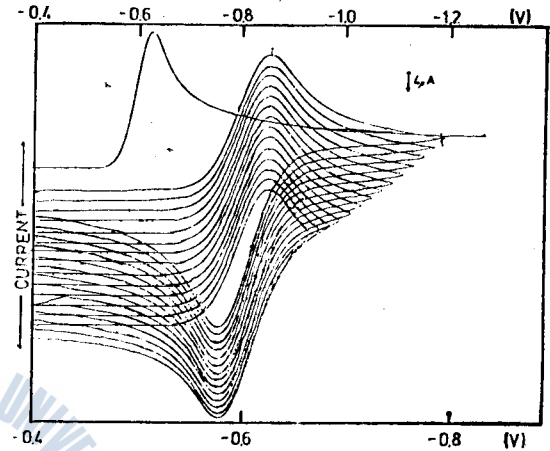


Fig 6. Cyclic voltammogram of lead amalgam reaction formate. 1.4 mM Pb^{2+} -1 M KCl, $r_0 = 4.62 \times 10^{-2}$ cm, $V=80$ mV/S (25°C)

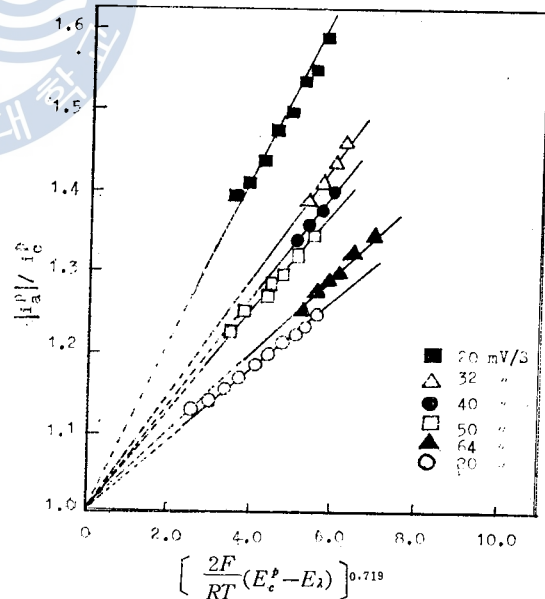


Fig 8. Analysis of cyclic voltammogram. Calibration curves of $|i_a^p|/i_c^p - \left\{ \frac{2F}{RT} (E_c^p - E_a) \right\}^{0.719}$, 1.4 mM Pb^{2+} -1M KCl, $r_0 = 4.62 \times 10^{-2}$

계산식 (17)식의 적용범위는 바꿈전위 E_2 에 관해서 Parameter (14)식으로 부터 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$E_2 - \frac{350}{n} \leq E_2 \leq E_2 - \frac{150}{n} \quad (n: \text{반응차수}) \quad (24)$$

그러나 (24)식에서 나타낸 범위에서 벗어날 경우에는 바꿈전위 E_2 를 각각 변경시키면서 실험 측정했을 때, 그림 8에서 나타낸 직선으로부터 오차가 많이 나타나고 있다는 것을 알았다. 다시 말하면 이 계산식의 적용 범위 이내의 바꿈전위 E_2 로 측정하는 경우에는 좋은 직선성이 얻어지며, 계산식 (17)식은 충분히 적용 가능성이 구명되었다.

다음은 각각의 주사속도에서 얻어진 $|i_a^*/i_c^*| - \{2F/RT(E_2^* - E_2)\}^{0.719}$ 식의 그림 9에서 기울기 Q Slope와 주사속도 V 와의 관계에 대하여 고찰해 보면 앞의 계산식으로부터 이해되는 것과 같이 각각의 주사속도에서의 직선의 기울기 Q Slope는 주사속도 V 의 함수인 $\{(RT/2FV)/S\}^{0.637}$ 에 따라서 원점을 통과하는 직선성으로 나타났다.

$$\begin{aligned} \frac{|i_a^*|}{i_c^*} &= 1.000 + 4.130 \left(\frac{D_0}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right)^{0.172} \cdot \left(\frac{D_R}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right)^{0.465} \cdot \left(\frac{\gamma_0}{\text{cm}} \right)^{-1.273} \\ &\quad \times \{(RT/nFV)/S\}^{0.637} \cdot \{nF/RT(E_2^* - E_2)\}^{0.719} \\ \therefore Q \text{ Slope} &= 4.130 \left(\frac{D_0}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right)^{0.172} \cdot \left(\frac{D_R}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right)^{0.465} \cdot \left(\frac{\gamma_0}{\text{cm}} \right)^{-1.273} \\ &\quad \{(RT/nFV)/S\}^{0.637} \end{aligned} \quad (25)$$

실제로 그림 8에서 나타난 결과를 (25) 식에 따라서 풀이해 보면 그림 9과 같이 원점을 통과하는 좋은 직선관계를 얻는다. 이것은 계산식 (17)식이 타당함을 나타내는 것이 된다. 납 Amalgam 생성 반응계에도 충분히 적용 가능하다고 생각된다. 이 직선의 기울기를 다시 A Slope 라고 하면 (25)식의 관계로부터 다음과 같은 식을 얻었다.

$$A \text{ Slope} = 4.130 \left(\frac{D_0}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right)^{0.172} \cdot \left(\frac{D_R}{\text{cm}^2 \text{S}^{-1}} \right)^{0.465} \cdot \left(\frac{\gamma_0}{\text{cm}} \right)^{-1.273} \quad (26)$$

수은중 납금속의 확산계수 (D_R)의 결정과 그 값의 검토: 수은중 납금속의 확산계수 D_R 의 결정법은 어느 단계로 그 값을 계산하는가에 의해서 다음과 같이 3가지 방법을 생각할 수가 있다.

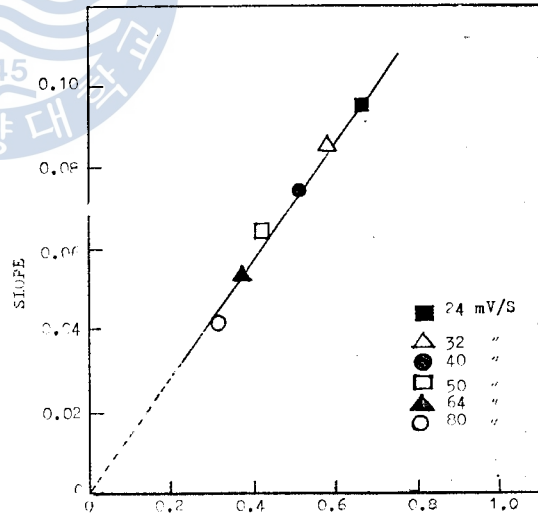


Fig 9. Analysis of cyclic voltammogram. Calibration curve of Q slope

$$\begin{aligned} & - \left\{ \left(\frac{RT}{2FV} \right) / S \right\}^{0.637}, 1.4 \text{ mM Pb}^{2+} \\ & - 1\text{M KCl}, r_0 = 4.62 \times 10^{-2} \text{ cm} \end{aligned}$$

$$(i) (D_R/cm^2 S^{-1}) = \left[\frac{|i_p^*/i_c^* - 1.000}{4.130(D_0/cm^2 S^{-1})^{0.172} (D_R/cm^2 S^{-1})^{-1} 273} \frac{1}{\{(RT/nFV)/S\}^{0.637} \{(nF/RT)(E_p^* - E_\lambda)\}^{0.719}} \right]^{0.465}$$

$$(ii) (D_R/cm^2 S^{-1}) = \left[\frac{Q \text{ Slope}}{4.130 (D_0/cm^2 S^{-1})^{0.172} (\gamma_0/cm)^{-1} 273 \{(RT/nFV)/S\}^{0.637}} \right]^{0.465} \quad (25')$$

$$(iii) (D_R/cm^2 S^{-1}) = \left[\frac{A \text{ Slope}}{4.130 (D_0/cm^2 S^{-1})^{0.172} (\gamma_0/cm)^{-1} 273} \right]^{0.465} \quad (26')$$

단지 (25'), (26') 식은 각각 (25), (26)식으로 부터 유도했다.

(i), (ii) 및 (iii) 식의 해석법에 따라서 수은중 납금속의 확산계수 값 (D_R)을 KCl 지지염을 사용하여 계산하였다. HMDE 전극의 수은구 반경(γ_0)는 $\gamma_0 = 4.62 \times 10^{-2}$ cm이다.

이 때에 얻어진 값은 다음과 같다.

- (i) $D_R = 1.20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1} \sim 1.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$
- (ii) $D_R = 1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$
- (iii) $D_R = 1.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$

(i)의 방법은 일정한 주사속도 V 에서는 바꿈전위 (E_λ)로 부터 또 일정한 바꿈전위 (E_λ)에서는 주사속도 (V)로 부터 얻어진 값이다. 이 값은 최대로 몇 % 범위내의 허터러진 값으로 나타났다. (ii)와 (iii)의 방법은 여러가지의 Parameter에 기용되는 허터러진 값을 평균화해서 얻은 값이다. 특히 (iii)에서 계산된 값은 이 방법들 가운데에서 가장 참 값에 가까운 값으로 나타났다.

계산식에서 얻어진 확산계수 값 (D_R)는 Baranski, Galas⁸⁻¹¹⁾ ($D_R = 1.45 \sim 1.50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$)와 Sluyters¹²⁾ ($D_R = 1.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$)에 비교해 보면, 중간간의 값으로 나타났으며, 이 실험 측정에 관해서는 합당한 것이라고 생각된다.

수은중 납금속의 확산계수에 대한 검토: 계산식 (17)식의 타당성을 검토한 결과 납 Amalgam 생성 반응에 관해서는 잘 적용이 된다는 사실이 증명되었다. 그리고 실험 측정에서 구한 확산계수 값이 정확한 값이라고 보고서 Peak 전류비를 (17)식을 사용하여 이론 값을 계산하였다. Peak 전류비 중 이론 값과 실측값을 Plot한 것이 그림 10이다. 실험 측정에서 얻어진 수은중 납금속의 확산계수 값이 타당한 값이라고 본다면 계산식 (17) 식에 의하여 계산한 Peak 전류비는 실측값과 잘 일치함을 나타낼 것이다. 그림 10을 해석해 보면 원점을 통과하는 45도 직선상에서 나타날 것으로 예상했다. 해석결과는 일

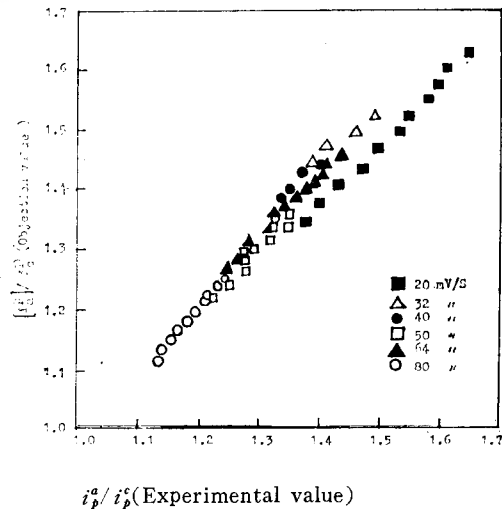


Fig 10. Analysis of cyclic voltammogram
1.4mM Pb²⁺-1M KCl,
 $r_0=4.62 \times 10^{-2}$ cm

정한 주사속도에서 각각 좋은 직선성을 나타내었다. 주사속도 $V = 80, 50 \text{ mV/S}$ 의 Plot 는 직선상에 나타났지만, 주사속도 $V = 64, 40, 32, 20 \text{ mV/S}$ 에서는 주사속도에 따라서 각각 실측값쪽으로 또는 계산값쪽으로 평행 이동하여 기울기가 대략 45도 각도의 직선성을 나타내었다. 이와 같은 현상은 계산식의 적용범위와 여기에 따른 오차 그리고 측정오차에 의해서 나왔다고 생각된다. 예를들면 해석결과가 계산값쪽으로 기울어 지는것은 실측값이 적게 측정되었기 때문이며, 주사속도가 늦어짐에 따라서 전해시간이 길어지며, 자연대류의 영향을 무시할 수 없게 된다. 또 Cathodic Peak 전류가 실제의 값보다도 크게 측정되기 때문이다. 그러나 동시에 Anodic Peak 전류도 크게 나타나는 가능성도 있다. 자연 대류의 영향만 갖고서는 그림10의 해석을 만족스럽게 설명할 수가 없다.

여러가지 Parameter가 수은중 납의 확산계수에 미치는 영향에 대한 검토 :

계산식 (17)식으로 부터 알 수 있는 것과 같이 HMDE 전극에서 수은구 반경의 지수항 절대값이 클 수록 확산계수값은 많은 오차를 가져오는 요인으로서 작용하고 있다는것이 예상된다. 실제의 해석결과에 대해서는 수은구 반경이 작아질 경우 전극반응 면적이 작아지므로서 전류 값은 낮아진다. 때문에 측정 감도를 높이지 않으면 아니된다. 그러므로 여러가지 측정 오차를 포함시키게 된다. 또 수은구 반경이 크질 경우에는 수은구 자체가 무거워져서 밀으로 처지게 되므로서 완전히 동근 수은구로서의 취급을 할 수가 없으므로 측정오차를 가져오는 요인이 된다. 이와 같은 현상 때문에 확산계수 값이 작게 나타나는 경향이 있다.

주사속도에 대한 검토 : 주사속도가 느릴수록 Peak 전류비는 일반적으로 크게 나타나며, 따라서 전해시간도 길어지고, 자연대류의 영향이 미칠 수 있게 된다. 그러므로 이와같은 영향을 방지시키기 위해서는 장치상에 있어서 전극간의 주위에 보호관울¹³⁾ 붙여서 측정할 것 같으면 최소의 오차범위내에서의 측정값을 구할 수가 있다.

결과적으로 요약하면 최소의 오차범위 내에서 측정값을 구하기 위해서는 HMDE 전극에서 수은구 반경의 크기와 주사속도에 대하여 최적의 조건을 찾아 가지고 측정을 하는 것이다.

결 론

이상의 연구에 있어서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 전위주사법을 사용했을 경우에는 전기화학적으로 가역인 Amalgam 생성반응에 대하여 유도된 계산식 (17)식이, 실제의 납-Amalgam 생성반응계에 대해서 충분히 적용이 가능하다는 사실을 실험적으로 규명하였다.
2. 이 측정법을 이용할 것 같으면 수용액 중 금속이온의 확산계수값을 미리 알고 있으면, 취급하기가 용이한 HMDE 전극에 비교적 정도가 좋고, 또 간단하며 짧은 시간내에 계산식 (18)식에 따라서 수은중 금속의 확산계수값을 결정할 수 있음을 나타내었다.
3. 계산식의 적용범위에 대해서는 HMDE 전극에서 수은구 반경과 주사속도의 최적 조건을 찾아 내는 것이 이 측정법의 중요한 요점이 된다. 본 실험에 있어서 $r_0 = 4.62 \times 10^{-2} \text{ cm}$, $V = 50 \text{ mV/S}$ 가 최적 조건이었다.

4. 따라서 이 측정방법의 응용으로서는 가역인 전극반응계에 있어서, 구리, 카드뮴, 티륨 및 알카리금속의 수은중 확산계수값의 결정에 적용이 기대된다.

Appendix

[A]' 표면농도 C_0^* , C_R^* 에 관한 (11), (12)식의 유도

HMDE 전극으로 부터 가역인 Amalgam 생성반응에 관해서 경제치 문제는 다음식과 같다.

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 C_0}{\partial \gamma^2} + \frac{2}{\gamma} \frac{\partial C_0}{\partial \gamma} \right) \quad (\text{A-1})$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial \gamma^2} + \frac{2}{\gamma} \frac{\partial C_R}{\partial \gamma} \right) \quad (\text{A-2})$$

$$t = 0, \quad \gamma \geq \gamma_0 \quad : \quad C_0 = C_0^* \quad (\text{A-3})$$

$$t = 0, \quad 0 \leq \gamma \leq \gamma_0 \quad : \quad C_R = C_R^* \quad (\text{A-4})$$

$$t > 0, \quad \gamma \rightarrow \infty \quad : \quad C_0 \rightarrow C_0^* \quad (\text{A-5})$$

$$t > 0, \quad \gamma = 0 \quad : \quad \partial C_R / \partial \gamma = 0 \quad (\text{A-6})$$

$$t > 0, \quad \gamma = \gamma_0 \quad : \quad D_0 \partial C_0 / \partial \gamma = D_R \partial C_R / \partial \gamma = j/nF \quad (\text{A-7})$$

$v_0(\gamma \cdot t) = \gamma C_0(\gamma \cdot t)$ 로 놓고 (A-1)의 양변에 γ 를 곱해서 식을 다시 쓰면

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial C_0}{\partial t} &= D_0 \left(\gamma \frac{\partial^2 C_0}{\partial \gamma^2} + 2 \frac{\partial C_0}{\partial \gamma} \right) = D_0 \left(\gamma \frac{\partial^2 C_0}{\partial \gamma^2} + \frac{\partial C_0}{\partial \gamma} + \frac{\partial C_0}{\partial \gamma} \right) \\ &= D_0 \frac{\partial \left\{ \gamma \frac{\partial C_0}{\partial \gamma} + C_0 \right\}}{\partial \gamma} = D_0 \frac{\partial \left\{ \frac{\partial(\gamma C_0)}{\partial \gamma} \right\}}{\partial \gamma} = D_0 \frac{\partial^2(\gamma C_0)}{\partial \gamma^2} \\ \therefore \frac{\partial v_0(\gamma \cdot t)}{\partial t} &= D_0 \frac{\partial^2 v_0(\gamma \cdot t)}{\partial \gamma^2} \end{aligned} \quad (\text{A-8})$$

앞 식과 마찬가지로 (A-2)에 대해서도 양변에 γ 를 곱하면

$$\frac{\partial v_R(\gamma \cdot t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 v_R(\gamma \cdot t)}{\partial \gamma^2} \quad (\text{A-9})$$

(A-8), (A-9) 식을 Laplace 변형시키면,

$$S \bar{v}_0(\gamma \cdot S) - v_0(\gamma \cdot 0) = D_0 \frac{d^2 \bar{v}_0(\gamma \cdot S)}{d\gamma^2} \quad (\text{A-10})$$

$$S \bar{v}_R(\gamma \cdot S) - v_R(\gamma \cdot 0) = D_R \frac{d^2 \bar{v}_R(\gamma \cdot S)}{d\gamma^2} \quad (\text{A-11})$$

초기조건을 넣어서 정리를 하면

$$D_0 \frac{d^2 \bar{v}_0(\gamma \cdot S)}{d\gamma^2} - S \bar{v}_0(\gamma \cdot S) + \gamma C_0^* = 0 \quad (\text{A-10}')$$

$$D_R \frac{d^2 \bar{v}_R(\gamma \cdot S)}{d\gamma^2} - S \bar{v}_R(\gamma \cdot S) + \gamma C_R^* = 0 \quad (\text{A-11}')$$

이와같은 방정식의 일반풀이는 다음과 같게 나타낸다.

$$v_0(\gamma \cdot S) = \frac{\gamma C_0^*}{S} + A_1 \exp\left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) + B_1 \exp\left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) \quad (\text{A-12})$$

$$\bar{v}_R(\gamma \cdot S) = \frac{\gamma C_R^*}{S} + A_2 \sin h \left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) + B_2 \cos h \left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) \quad (\text{A-13})$$

그러므로 \bar{C}_0 , \bar{C}_R 는

$$\bar{C}_0(\gamma \cdot S) = \frac{C_0^*}{S} + \frac{A_1}{\gamma} \exp \left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) + \frac{B_1}{\gamma} \exp \left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \quad (\text{A-14})$$

$$\bar{C}_R(\gamma \cdot S) = \frac{C_R^*}{S} + \frac{A_2}{\gamma} \sin h \left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) + \frac{B_2}{\gamma} \cos h \left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) \quad (\text{A-15})$$

로 된다. 여기서

$\gamma \rightarrow \infty$ 이고, \bar{C}_0 가 유한함으로, $B_1 = 0$, $\gamma = 0$ 이고, \bar{C}_R 가 유한($\partial \bar{C}_R / \partial \gamma = 0$)이므로 $B_2 = 0$ 의 관계로 부터 (A-14), (A-15) 식은 다음 식과 같게 된다.

$$\bar{C}_0(\gamma \cdot S) = \frac{C_0^*}{S} + \frac{A_1}{\gamma} \exp \left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \quad (\text{A-14}')$$

$$\bar{C}_R(\gamma \cdot S) = \frac{C_R^*}{S} + \frac{A_2}{\gamma} \sin h \left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) \quad (\text{A-15}')$$

얻어진 (A-14) 식을 거리 γ 로 미분하면

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{C}_0(\gamma \cdot S)}{d\gamma} &= A_1 \frac{\left(-\sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \exp \left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \gamma - \exp \left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right)}{\gamma^2} \\ &= -\frac{A_1}{\gamma} \left(\frac{1}{\gamma} + \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \exp \left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \end{aligned}$$

로 된다. 그러므로 (A-7) 식을 고려해 넣으면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} D_0 \left(\frac{d\bar{C}_0(\gamma \cdot S)}{d\gamma} \right)_{\gamma=\gamma_0} &= -D_0 \frac{A_1}{\gamma_0} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) \exp \left(-\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) = \mathcal{L}(j/nF) \\ \therefore \frac{A_1}{\gamma_0} \exp \left(-\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) &= -\frac{\mathcal{L}(j/nF)}{\sqrt{D_0} \left(\sqrt{\frac{D_0}{\gamma_0}} + \sqrt{S} \right)} \quad (\text{A-16}) \end{aligned}$$

위와 같은 방식으로

$$\begin{aligned} D_R \left(\frac{d\bar{C}_R(\gamma \cdot S)}{d\gamma} \right)_{\gamma=\gamma_0} &= \frac{D_R A_2}{\gamma_0^2} \left\{ \sin h \left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) - \gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \cos h \left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) \right\} = \mathcal{L}(j/nF) \\ \therefore -\frac{A_2}{\gamma_0} &= \frac{\gamma_0 \mathcal{L}(j/nF)}{D_R \left\{ \sin h \left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) - \gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \cos h \left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \right) \right\}} \quad (\text{A-17}) \end{aligned}$$

(A-14'), (A-16)과 (A-15), (A-17)의 관계로부터 각각의 표면농도는 다음식과 같게 된다.

$$C_0^*(\gamma \cdot S) = \frac{C_0^*}{S} + \frac{A_1}{\gamma_0} \exp \left(-\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) = \frac{C_0^*}{S} - \frac{\mathcal{L}(j/nF)}{\sqrt{D_0} \left(\sqrt{\frac{D_0}{\gamma_0}} + \sqrt{S} \right)}$$

윗 식을 역 Laplace 변환시키면

$$\begin{aligned} \therefore C_0(\gamma_0 \cdot t) &= \mathcal{L}^{-1} \{ C_0^*(\gamma_0 \cdot S) \} \\ &= C_0^* - \frac{1}{\sqrt{D_0}} \int_0^t \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi(t-u)}} - \sqrt{\frac{D_0}{\gamma_0}} \exp \left(\frac{D_0(t-u)}{\gamma_0^2} \right) \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{D_0(t-u)}{\gamma_0}} \right) \right\} \\ &\quad \times (j/nF) du \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= C_0^* - \frac{1}{\sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{j/nF}{\sqrt{\pi(t-u)}} du - \frac{1}{\gamma_0} \int_0^t \exp\left(\frac{D_0}{\gamma_0^2} (t-u)\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{D_0}{\gamma_0}} \sqrt{t-u}\right) \\
 &\quad (j/nF) du \\
 &= C_0^* - \frac{1}{\sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{j/nF}{\sqrt{\pi(t-u)}} du + \frac{1}{\gamma_0} \int_0^t G\left(\frac{D_0(t-u)}{\gamma_0^2}\right) (j/nF) du \quad (\text{A-18})
 \end{aligned}$$

단, $G(x) = \exp(x) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{x})$ 로 놓았다.

윗식과 마찬가지로

$$\therefore C_R(\gamma_0 \cdot S) = \frac{C_R^*}{S} - \frac{\gamma_0}{D_R} \frac{\operatorname{Sin} h\left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}}\right) - \mathcal{L}(j/nF)}{\operatorname{Sin} h\left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}}\right) - \gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}} \cos h\left(\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_R}}\right)}$$

여기서 윗식을 역 Laplace를 시키면

$$\begin{aligned}
 \bar{\phi}(s) &= \frac{\operatorname{sin} h(b\sqrt{S})}{\operatorname{sin} h(a\sqrt{S}) - a\sqrt{S} \cos h(a\sqrt{S})} \\
 \therefore \phi(t) &= L^{-1}\{\bar{\phi}(s)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{st} \bar{\phi}(s) ds
 \end{aligned}$$

의 관계가 있으므로

$$F(z) = \operatorname{sin}(az) - az \cos(az)$$

로 놓고, 윗식의 분모는 $iF\left(\sqrt{\frac{S}{i}}\right)$ 와 같다.

또 $\phi(s)e^{st}$ 는

$$S = 0$$

$$S = S_n = -\partial n/a^2 \quad (\text{단, } \partial n \text{는 } \tan \partial = \partial \text{의 (正根)으로 Pole을 갖는다.})$$

그러므로

$$S = 0 \text{에서의 residue는 } -3b/a^3$$

$$S = S_n \text{에서의 residue는 } -\frac{2}{a^2} \frac{\operatorname{sin}(b\partial n/a)}{\operatorname{sin} \partial n} e^{-\partial n^2 t/a^2}$$

$$\therefore \phi(s) = -\frac{3b}{a^3} - \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sin}(b\partial n/a)}{\operatorname{sin} \partial n} \exp(-\partial n^2 t/a^2)$$

가 되므로 표면농도 C_R^* 는 다음식과 같이 된다.

$$\therefore C_R^*(\gamma_0 \cdot t) = C_R^* - \frac{1}{\gamma_0} \int_0^t H\left(\frac{D_R(tu)}{\gamma_0^2}\right) (i/nF) du \quad (\text{A-19})$$

$$\text{단, } H(x) = 3 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-\partial_k^2 x)$$

이상 (A-18), (A-19) 식으로부터

$$C_0(\gamma_0 \cdot t) = C_0^* - \frac{1}{\sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{j/nF}{\sqrt{\pi(t-u)}} du + \frac{1}{\gamma_0} \int_0^t G\left(\frac{D_0(t-u)}{\gamma_0^2}\right) (j/nF) du$$

단, $G(x) = \exp(x) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{x})$

$$C_R(\gamma_0 \cdot t) = C_R^* - \frac{1}{\gamma_0} \int_0^t H\left(\frac{D_R(t-u)}{\gamma_0^2}\right) (j/nF) du$$

$$\text{단, } H(x) = 3 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-\partial_k^2 x)$$

[B] Potential Step Chronoamperometry에 있어서 구확산 Model의 확산한계전류의 관계식의 유도¹⁴⁾.

일반적으로 이 경우의 경계치 문제는 다음식과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\frac{\partial C_0(\gamma \cdot t)}{\partial t} = D_0 \left\{ \frac{\partial^2 C_0(\gamma \cdot t)}{\partial r^2} + \frac{2}{\gamma} \frac{\partial C_0(\gamma \cdot t)}{\partial \gamma} \right\} \quad (B-1)$$

$$C_0(\gamma \cdot 0) = C_0^* \quad (B-2)$$

$$C_0(\gamma_0 \cdot t) = 0 \quad (B-3)$$

$$C_0(\gamma \cdot t) = C_0^* \quad (\gamma \rightarrow \infty) \quad (B-4)$$

[A]의 경우와 같이, $v_0(\gamma \cdot t) = \gamma C_0(\gamma \cdot t)$ 로 놓으면

$$\frac{\partial v_0(\gamma \cdot t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 v_0(\gamma \cdot t)}{\partial r^2} \quad (B-5)$$

$$v_0(\gamma \cdot 0) = \gamma C_0^* \quad (B-6)$$

$$v_0(\gamma_0 \cdot t) = 0$$

(B-5)식에 Laplace 변환을 시켜 일반 풀이로 구하면 다음식과 같게 얻어진다.

$$\begin{aligned} S\bar{v}_0(\gamma \cdot S) - v_0(\gamma \cdot 0) &= D_0 \frac{d^2 \bar{v}_0(\gamma \cdot S)}{d\gamma^2} \\ \frac{d^2 \bar{v}_0(\gamma \cdot S)}{d\gamma^2} - S\bar{v}_0(\gamma \cdot S) + \gamma C_0^* &= 0 \\ \therefore \bar{v}_0(\gamma \cdot S) &= \frac{\gamma C_0^*}{S} + A \exp\left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) + B \exp\left(\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) \end{aligned} \quad (B-7)$$

여기서 $\gamma \rightarrow \infty$ 로 유한치를 갖으므로, $B = 0$ 이 된다.

$$\bar{v}_0(\gamma \cdot S) = \frac{\gamma C_0^*}{S} + A \exp\left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) \quad (B-8)$$

$$\therefore \bar{C}_0(\gamma \cdot S) = \frac{C_0^*}{S} + \frac{A}{\gamma} \exp\left(-\gamma \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) \quad (B-8')$$

다시금 표면 농도가 Zero일 경우에는

$$\bar{C}_0(\gamma_0 \cdot S) = \frac{C_0^*}{S} + \frac{A}{\gamma_0} \exp\left(-\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right) = 0$$

$$\therefore A = -\frac{\gamma_0 C_0^*}{S \exp\left(-\gamma_0 \sqrt{\frac{S}{D_0}}\right)}$$

가 된다. (B-8') 식은 다음 식과 같게 된다.

$$\bar{C}_0(\gamma \cdot S) = \frac{C_0^*}{S} - \frac{\gamma_0 C_0^*}{\gamma S} \exp\left(-\sqrt{\frac{S}{D_0}} (\gamma - \gamma_0)\right) \quad (B-9)$$

한편, 전류는

$$i = nFAD_0 \left(\frac{dC_0(r,t)}{dr} \right)_{r=r_0}, \quad A = 4\pi r_0^2 \quad (\text{B-10})$$

의 관계식으로 표현되므로서, (B-9), (B-10) 식으로 부터

$$\left(\frac{d\bar{C}_0(r,S)}{dr} \right)_{r=r_0} = -\frac{r_0 C_0^*}{S} \cdot \frac{-(1+r_0\sqrt{\frac{S}{D_0}})}{r_0^2} = -\frac{C_0^*}{S} \left(\frac{1}{r_0} + \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right)$$

가 된다. i/nFA 을 Laplace변환을 시키면

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\left(\frac{i}{nFA}\right) &= D_0 \left(\frac{d\bar{C}_0(r,S)}{dr} \right)_{r=r_0} \\ &= D_0 \frac{C_0^*}{S} \left(\frac{1}{r_0} + \sqrt{\frac{S}{D_0}} \right) = D_0 C_0^* \left(\frac{1}{r_0 S} + \frac{1}{\sqrt{D_0 S}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B-11})$$

References

1. Furman, N.H. and Cooper, W.C., J. Am. Chem. Soc., 72, 5667(1950)
2. Cooper, W.C. and Furman, N.H., J. Am. Chem. Soc., 74, 6183(1952)
3. Strehlow, H. and von Stackberg, M., Z. Electrochem., 54, 51(1950)
4. Stevens, W.G. and Shain, I., J. Phys. Chem., 70, 2276(1966)
5. Floyd, H. Beyerlein and Richards, Nicholson., Anal. Chem., 44, 1647(1972)
6. Spell, J.E. and Robert, H. Philp, Jr., Anal. Chem., 51, 2287(1979)
7. Ikuechi, H., Fujita, Y., Twai, K., and Sato, G. P., Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 207(1975)
8. Dowgird, A. and Galus, Z., Bull. Acad. Pol. Sci. Chem., 18, 255(1970)
9. Stromberg, A.G. and Zakharova, E. A., Elektrokhemia, 1, 1036(1965)
10. Fitak, S.M. Se. Thesis University of Warsaw 1973
11. Krasnova, I. e., Zebreva, A. I., and Kozlovskii, M. T., Dokl. Akad. Nauk SSSR. 156, 415(1964)
12. Baranski, A. and Galus Z. J., Electroanal. Chem., 46, 289(1973)
13. Louis Meites, "Polarographic Techniques," 2nd Ed., p. 79, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1974
14. Paul Delahay, "New Instrumental Methods In Electrochemistry" p. 61, Interscience Publishers, Inc., New York, London, Sydney, 1953