

미소 수정 진동자 저울

김 민 석 · 김 광 범
연세대학교 금속공학과

Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

Min-Seuk Kim, Kwang-Bum Kim

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-doug Seodaemun-gu, Seoul, Korea

1. 서 언

일반적으로 전기 화학 반응은 크게 반응종의 전극 표면으로의 확산, 전극 표면에서의 흡착, 전자 교환 반응, 전극표면에서의 탈착 및 용액으로의 확산 과정을 통해 이루어진다.¹⁾ 전극 물질이 반응에 참여하는 경우에는 전극 표면의 산화 피막 형성, 전극의 용해 반응, 또는 전극으로의 반응종의 intercalation 및 deintercalation 등으로 인해 더욱 복잡해진다.¹⁾

최근 수정 진동자의 공진 현상을 이용하여 이러한 전기 화학 반응시 전극에서 발생하는 미소 질량 변화를 nanogram($ng=10^{-9}g$) 수준의 분해능으로 측정할 수 있는 EQCM(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)가 개발되어 쓰이고 있다. EQCM은 전기 화학 반응시 전극에서 발생하는 미소 질량 변화를 in-situ로 관찰 가능하게 하므로 표면 흡착 반응 연구, 부식 반응 속도 연구, 금속 전극 반응 연구, 산화 피막 생성 반응 연구, 박막내의 물질 이동 연구 분야에 많은 응용이 기대되고 있다.²⁾

본 기술 해설에서는 금속 부식 현상 연구에 EQCM의 응용시 실제적인 도움이 될 수 있도록 EQCM의 기본적인 원리와 구조 및 실제 응용시

의 고려 사항, 그리고 부식 연구에서의 실제 응용 예를 간단히 소개하고자 한다.

2. EQCM의 기본 원리 및 구조

2.1 EQCM의 기본 원리

어떤 종류의 결정체에 기계적 변형을 가할 때 전위차가 발생하는 현상을 압전 효과라고, 반대로 결정체에 전계가 가해질 때 변형이 발생하는 현상을 역압전 효과(converse piezoelectric effect)라고 한다.³⁾ 수정은 이러한 특성이 현저한 결정체 중 하나로서 그 결정축이나 결정면에 대해 특정한 각도로 절취한 얇은 판상의 결정체에 전극을 부착시켜 전계를 가하면 주로 두께에 의해 결정되는 고유 주파수에서 공진 현상을 나타낸다. 이같은 수정의 공진 주파수는 전극의 질량 변화에 대해 민감하게 변화하므로 측정된 공진 주파수의 변화로부터 적절한 이론적 변환식을 통해 전극의 질량 변화량을 알 수 있게 된다.

2.1.1 수정 진동자

2.1.1.1 결정 방향에 따른 진동 모드^{4,5)}

수정 진동자는 수정을 특정 방향으로 정밀하

게 절단하여 제조한다. 특정 방향으로 절단된 수정에 전극을 부착시켜 특정한 주파수 값을 갖는 전기장을 가하면 수정 진동자는 동일 주파수로 진동하게 된다. 이때 외부에서 가해주는 전기장의 주파수가 수정 진동자의 고유 공진 주파수와 매우 가깝게 되면 공진 현상에 의해 수정의 진동 진폭이 최대가 된다. 이러한 수정 진동자를 증폭 회로에 연결하여 feedback시키면 수정의 고유 공진 주파수에서 계속 진동하게 된다.

수정 진동자는 길이방향, 측면방향, 전단방향, 비틀림방향 등 절단 방향에 따라 여러 형태로 진동하게 되며 특정한 모드에서만만의 진동을 유발하기 위하여 수정 판을 특정 방향으로 가공하게 된다. 이 중 질량 변화에 가장 민감한 형태는 두께 방향에 대한 전단 진동 모드(the high frequency thickness-shear mode)이다. 대표적인 예로 Y-cut 즉의 AT-cut과 BT-cut이 이에 속한다.

2.1.1.2 공진 주파수의 온도 의존성⁵⁾

수정 진동자의 진동 모드는 절정 방향이 약간 바뀌어도 크게 달라지지 않는다. 그러나 공진 주파수에 대한 온도, stress의 영향은 절정 방향에 크게 의존한다. Fig. 1은 AT-cut 수정 진동자의 경우, 절단 각도인 ϕ 값에 따른 공진 주파수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 표준 AT-cut(35°15') 수정 진동자의 경우, 상온 부근에서는 온도 변화에 큰 영향을 받지 않는다. 실제로 1°C 변화에 대하여 100만분의 1 즉 10MHz의 경우 약 10Hz 변하게 되나 온도 변화는 용액의 밀도(density)와 점도(viscosity)를 동시에 변화시키므로 결과적으로 더 큰 주파수 변화를 유발하게 된다. 따라서 장시간 실험을 진행하는 경우에는 일정 온도 유지가 중요하다.

2.1.2 주파수-질량 변환식 (Sauerbrey Equation)⁵⁾

EQCM의 질량 변화 측정 원리는 Sauerbrey에 의해 제안된 이상적인 물리적 모델에 의해 설명

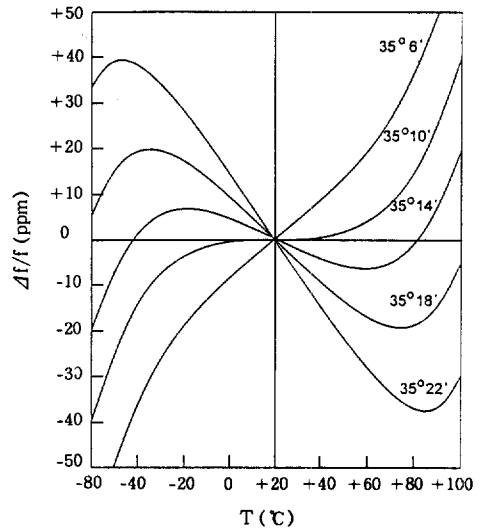


Fig. 1. The dependence of the cutting angle on the frequency-temperature curves of AT-Cut quartz crystal resonators.

될 수 있다.(Fig. 2) 기본 두께 전단 모드(fundamental thickness-shear mode)로 진동하는 수정 진동자는 다음과 같은 식을 만족한다.

$$t_q = \lambda_q/2 \tag{2-1}$$

t_q 는 수정 진동자의 두께, λ_q 는 두께 방향으로의 shear-mode elastic wave의 파장이다. 수정 양쪽에 증착시킨 전극이 미치는 영향은 무시하였다. 식 (2-1)을 공진 주파수 f_q 와 파속(wave velocity) v_q 로 다시 정리하면

$$f_q t_q = v_q/2 \tag{2-2}$$

식 (2-2)로부터 수정 두께의 미소 증가 dt_q 에 의한 공진 주파수의 이동 df_q 는 다음과 같게 된다.

$$df_q/f_q = -dt_q/t_q \tag{2-3}$$

음의 부호는 수정 진동자의 두께 증가가 곧 공진 주파수의 감소를 일으키게 됨을 의미한다.

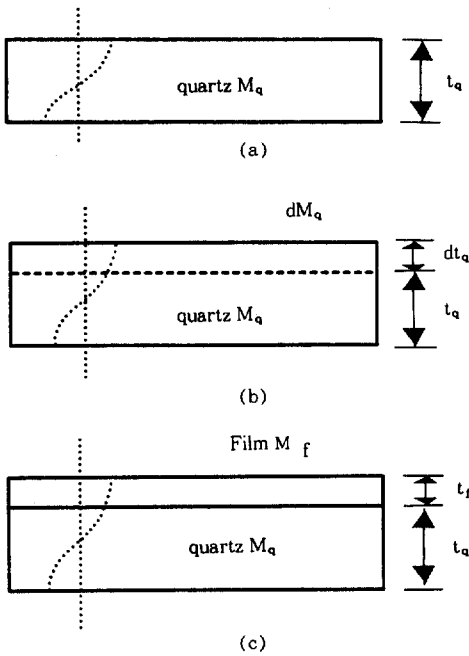


Fig. 2. A simplified model of a quartz crystal microbalance. (a) At resonance, the wavelength is equal to the quartz plate thickness. (b) An increase in the quartz plate thickness results in a decrease in the resonant frequency (an increase in the wavelength). (c) The mass of a deposited film is treated as an equivalent amount of the quartz mass.

식 (2-3)은 수정의 질량 M_q 와 그 변화량 dM_q 로 나타낼 수 있다.

$$df_q/f_q = -dM_q/M_q \quad (2-4)$$

Sauerbrey는 아주 적은 질량 변화의 경우 전극 위에 어떤 물질이 부착되어 발생하는 질량 변화는 그만큼에 해당하는 수정의 질량 변화로 볼 수 있다고 가정하였다. 그러므로 식 (2-4)는 다음과 같이 표현된다.

$$df_q/f_q = -dM/M_q \quad (2-5)$$

dM 은 수정 진동자 전극 표면에 균일하게 부

착된 물질의 미소 질량을 나타낸다. 만일 이러한 가정을 수정 진동자 상에 형성된 질량 M_f 의 박막 전극과 같이 임의의 값을 지나 그 값이 매우 작은 경우로 적용하면 식 (2-5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(f_c - f_q)/f_q = -M_f/M_q \quad (2-6)$$

f_c 는 필름이 형성된 수정 진동자의 공진 주파수이다. Fig. 2(c)에서 나타낸 바와 같이 1차원적 모델에 대해 수정과 부착된 필름의 단위 면적당 질량 m_q, m_f 를 도입하면 식 (2-6)은 다음과 같은 형태를 갖는다.

$$(f_c - f_q)/f_q = -m_f/m_q \quad (2-7)$$

수정이 균일한 밀도(ρ_q)를 가질때 $m_q = t_q \rho_q$ 이므로

$$\begin{aligned} m_f &= -(f_c - f_q) \rho_q v_q / 2f_q^2 \\ &= -\Delta f \rho_q v_q / 2f_q^2 \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} \Delta f &= -C_f \cdot m_f \\ \text{where } C_f &= 2f_q^2 / (\rho_q v_q) \end{aligned} \quad (2-9)$$

식 (2-9)의 Sauerbrey 식에서 수정의 공진 주파수 변화와 질량 변화 사이의 계수 C_f 를 mass sensitivity라고 하며, 이 값이 클수록 동일한 주파수 값의 변화에 대하여 질량 변화 측정의 해상도가 높아지게 된다. 5MHz AT-cut의 경우, $C_f = 56.5 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{g}$ 이고 10MHz AT-cut의 경우는 $C_f = 226 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{g}$ 이다. 5MHz의 공진 주파수를 가진 수정 진동자의 경우에는 1Hz 변화가 17 ng/cm^2 의 질량 변화를 의미하고 10MHz의 경우에는 4 ng/cm^2 의 질량 변화를 나타낸다. Sauerbrey 식으로부터 알 수 있듯이 mass sensitivity는 부착되는 필름의 성질과는 무관하게 수정의 고유 성질에 의해서 결정된다.

2.2 EQCM의 구성

Fig. 3은 EQCM의 구성을 개략적으로 나타낸 그림이다. EQCM은 수정 진동자 전극, 발진 회로, 주파수 측정기(frequency counter), 전원 공급기(power supply), 그리고 GPIB(General Purpose Interface Bus)로 연결된 장치 제어용 컴퓨터로 구성되어 있으며, 각부분의 특성 및 기능은 다음과 같다.

2.2.1 수정 진동자 전극(piezoelectric quartz crystal electrode)

수정 진동자 전극은 특정 방향으로 절단 가공된 수정 판과 양면에 증착된 금속 전극으로 구성된다. 두 전극을 통해 가해진 전계에 의해 수정 진동자의 발진이 이루어지고, 두 전극 중 용액과 접촉한 전극을 전기 화학 실험을 위한 작업 전극(working electrode)로 사용한다. 일반적으로 5MHz 또는 10MHz AT-cut이 주로 사용되며, 공진 주파수가 높을수록 EQCM의 해상도는 높게 된다.

현재 여러 종류의 수정 진동자 전극이 시판되고 있으므로 질량 변화 측정의 정밀도나 연구 목적에 적합한 종류를 구입할 수 있다.

2.2.2 발진 회로(oscillator circuit)

발진 회로는 수정 진동자 전극이 공진 주파수에서 지속적으로 진동할 수 있도록 하고 공진 주파수 값을 출력하여 주파수 측정기(frequency counter)에 공진 주파수 값을 알려주는 기능을 담당한다. 이러한 발진 회로는 대부분 귀환 발진 회로(feedback oscillation circuit)로 구성되며, 그 원리는 다음과 같다. 귀환 발진 회로는 능동 소자로 이루어지는 증폭 회로와 수동 소자로 이루어지는 귀환 회로로 구성되어 있다. 공진 회로와 일반 증폭 회로와의 큰 차이점은 일반 증폭 회로는 여진 입력(drive input)이 외부에서 공급되는 반면 발진 회로에서는 회로 자신

이 여진 입력을 공급하게 된다.

수정 진동자를 발진시키기 위한 회로에는 여러 종류가 있으나 수정 진동자를 용액에 접촉시키는 경우에는 수정 진동자의 발진을 약하게 하는 damping이 발생하므로 이러한 특성을 고려하여야 한다. 발진 회로는 크게 나누어 트랜지스터 발진 회로, TTL gate IC/C-MOS gate IC를 이용한 발진 회로, 그리고 differential video amplifier를 이용한 발진 회로로 구분할 수 있다. 트랜지스터를 이용한 발진 회로는 수정을 트랜지스터의 어느 전극 사이에 넣는가에 따라 그 명칭이 달라지게 된다. T. Nomura,⁶⁾ S. Yao,⁷⁾ C. Gabrielli⁸⁾ 등과 같은 연구자들이 이러한 트랜지스터 발진 회로를 제작하여 사용하였다. 한편, differential video amplifier를 이용한 회로는 대표적으로 D.A. Buttry⁹⁾의 회로를 들 수 있다. 이 회로는 강한 전류 귀환(current feedback)을 위해 high gain differential amplifier를 사용하였으며, 수정 진동자 작업 전극이 회로를 통해 실제로 집지되도록 설계하여 Wenking-type potentiostat에서 사용 가능하도록 하였다. 또한 이러한 설계는 rf field가 전해액에 미치는 영향을 최소화하는 효과를 나타낸다.

TTL gate IC를 사용한 대표적인 연구자는 S. Bruckenstein¹⁰⁾을 들 수 있으며, Fig. 4는 Bruckenstein 회로를 나타낸 것이다. S. Bruckenstein은 TTL 7404 HEX inverter를 사용하여 수정 진동자를 발진시킨 후, 7414 HEX schmitt trigger inverter를 이용하여 기준 전극(reference crystal)과 작업 전극(working crystal)의 주파수 차이를 dual D flip-flop에 입력시켜 주파수 변화를 측정하였다. Gate IC를 이용한 발진 회로는 비교적 넓은 범위의 주파수에 걸쳐 수정 진동자의 발진을 가능하게 하므로 용액과의 접촉으로 인해 overtone 발진이나 이상 발진이 일어날 수 있으므로 이를 방지하기 위하여 LC-tuning을 삽입하였다.

실제로 EQCM을 이용할 때 가장 주의해야 할

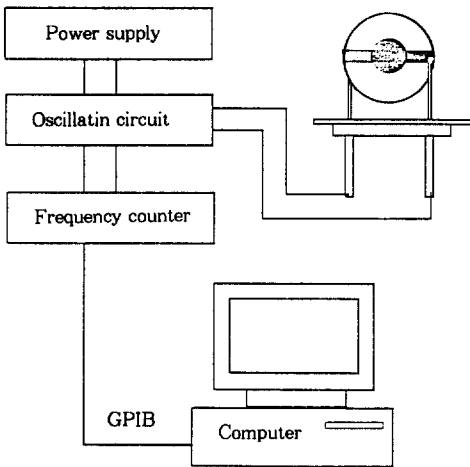


Fig. 3. Schematic of the EQCM apparatus.

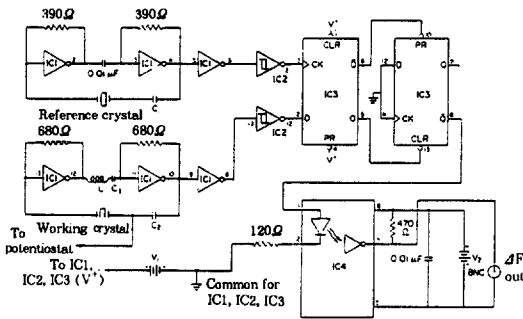


Fig. 4. Separate reference and working oscillators with related frequency difference and isolator circuit: IC1=1/6 7404 INVERT; IC2=1/6 7417 HEX Schmitt trigger INVERT; IC3=1/2 7474 Dual D Flip-Flop; IC4=1/2 HP-5082-4364 Dual Optically Isolated Gate; C₁=20pF silvermica; C₂=50pF silver mica; C₃=25pF ceramic; and L=10μH. V₁ and V₂ are separate 5V battery supplies.

사항은 전기 화학 계의 특성에 따라 수정 진동자 전극의 발전에 큰 차이가 생긴다는 점이다. 특히 용액의 점도는 발전에 큰 영향을 주므로 발전 회로 종류의 선택은 매우 중요하다. 또한 발전 회로의 종류에 따라 연결할 수 있는 potentiostat의 종류가 정해지므로 주의 하여야 한다.

2.2.3 주파수 측정기(frequency counter)

발전 회로에서 출력되는 신호로부터 공진 주

파수 값을 측정하기 위해서 주파수 측정기를 사용하게 된다. 주파수 측정 속도는 EQCM의 측정 정확도와 연관된다. 일반적으로 실험시 요구되는 측정 주파수 분해능은 1Hz이하이며, 기존의 상용 주파수 측정기의 경우 5MHz~10MHz의 주파수 대역에 대하여 1Hz의 정밀도를 얻기 위해 대략 1초 정도의 시간이 요구된다. 만일 측정 시간 간격을 좀 더 줄이고자 한다면 정밀도가 상대적으로 떨어지는 점을 감안해야 한다.

2.3 EQCM 이용시 관찰되는 비이상적인 거동 원인¹¹⁾

EQCM을 이용한 대부분의 연구에 있어서 Sauerbrey 식을 사용하여 주파수 변화로부터 질량 변화를 계산하게 된다. 그러나 Sauerbrey 식은 몇가지 가정에 기초한 식이므로 질량 변화가 아닌 다른 원인에 의한 주파수 변화는 질량 변화 측정에 오류로 작용하게 된다. Sauerbrey 식을 적용할 때 주의하여야 할 사항은 다음과 같다.

2.3.1 Viscoelastic effect

금속이 전착되거나 산화 필름이 성장하는 경우 이들은 매우 큰 shear modulus와 매우 낮은 점도를 가지므로 Sauerbrey 식을 적용할 수 있다. 그러나 shear modulus가 작고 점도는 큰 polymer 필름의 경우에는 필름내에서 shear wave의 파장 감소가 발생할 수 있으므로 이러한 영향을 반드시 고려하여야 한다. 일반적으로 필름의 두께가 shear wave의 감소를 나타내는 길이(decay length)보다 작을 경우 이러한 영향을 무시할 수 있다.

필름의 rigid 여부를 확인하는 몇가지 방법 중 가장 간단한 것은 전착되는 필름의 양을 증가시키면서 이때 사용된 전하량과 Δf를 비교하는 것이다. 또 다른 방법은 수정 진동자의 공진 주파수 값에 무관하게 필름의 생성 전후로 crystal의 impedance(or admittance) spectrum을 측정하여 viscoelastic property를 확인하는 방법이

다. 수정 진동자의 conductance spectrum에서 공진 피크의 폭이 수정 표면에 존재하는 물질의 viscous loss와 연관된 것으로 알려져 있다.¹²⁾

2.3.2 High mass loading

수정의 한쪽 전극에서의 매우 큰 질량 증가는 곧 공진 주파수의 현저한 감소를 의미하므로 결국 EQCM의 질량 측정 감도가 낮아지게 된다. 통상적으로 수정의 무게에 대해 2% 이내의 질량 변화에 대해서만 EQCM으로 얻은 측정 결과가 정확한 것으로 간주한다. 그러나 Lu와 Lewis에 의해 수정 무게의 2%를 넘는 큰 질량 변화에 대하여 필름의 elastic property를 고려한 Z-match method를 제안하였다.¹³⁾ 필름의 shear modulus와 밀도가 고려된 경우 보정 방법을 이용하여 수정 무게의 10%에 해당하는 질량 변화를 측정할 수 있다. 다음은 Lu와 Lewis가 유도한 질량 변화-주파수 변환의 최종식이다.

$$\tan(\pi f_{s,t} / f_{s,o}) = -(Z_t / Z_q) \cdot \tan[\pi f_{s,t} (2\Delta m / (\mu_t \rho_t)^{1/2})]$$

$f_{s,t}$: series resonance frequency at time t

$f_{s,o}$: initial series resonance frequency

Z_t : acoustic impedance of film ($=(\rho_t/\mu_t)^{1/2}$)

Z_q : acoustic impedance of quartz ($=(\rho_q/\mu_q)^{1/2}$)

μ_t : shear modulus of film ρ_t : density of film

μ_q : shear modulus of quartz ρ_q : density of quartz

2.3.3 Surface roughness

수정 진동자 전극의 microscopic roughness는 EQCM의 전극이 용액과 접촉하여 나타내는 거동에 영향을 미칠 수 있다. 수정 진동자 전극의 거동은 전극에 생성된 cavity의 크기와 이러한 cavity로 유입되는 용액의 양에 따라 달라질 수 있으나, cavity내로의 용액 유입에 의해 결과적으로 실제 질량 변화보다 더 큰 질량 변화를 나

타내게 된다. 이러한 현상은 Au 전극을 중성 또는 염기성 용액에서 산화시킬 때 흔히 관찰되는 현상으로서 산화물 형성에 의해 예측되는 주파수 변화보다 더 큰 주파수 변화가 관찰된다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 이러한 현상은 산화 과정에서 생성된 surface cavity로의 물분자 유입에 의한 것으로 생각된다. Kanazawa 등은 surface cavity를 직경 d의 반구 형태로 가정한 모델을 이용하여 surface roughness의 영향을 조사하였다.¹⁴⁾ 또한 이러한 cavity 내에 존재하는 물분자는 d/2 두께의 rigid layer에 해당된다고 가정하였다. 산화시 관찰되는 공진 주파수 변화에서 질량 변화를 계산하고, 산화에 사용된 전하량으로부터 산화 필름의 질량 변화를 계산하여 두 값의 차이를 얻었다. 이러한 차이는 유입된 물분자에 의한 질량 변화로 볼 수 있으며, Au 전극 산화 과정에서 관찰된 공진 주파수 변화의 80%는 roughness effect에 의한 것임을 보고하였다.

2.3.4 Surface stress

EQCM을 이용하여 어떤 전기 화학 계를 연구할 때는 일반적으로 수정 진동자 양면에 부착된 전극 중 한쪽만이 용액에 노출된다. 용액의 높이에 비례하는 정수압은 수정 진동자의 수정 진동자의 공진 주파수에 영향을 준다. 그러나 EQCM을 이용한 실험에서 용액내의 수정 진동자의 위치가 바뀌지 않고 용액의 높이가 일정하다면 이러한 효과는 무시할 수 있다.

또한, 수정 진동자의 공진 주파수는 필름 형태의 전극에서 유발되는 stress에 의해 영향을 받게 되며, 필름에서 발생하는 compressive stress는 AT-cut 수정 진동자에서 공진 주파수의 감소를 일으킨다.^{5,17)} 이러한 stress 의존성은 수정의 절단 방향에 따라 달라지게 되며, BT-cut의 경우 AT-cut과 stress 계수의 크기는 비슷하나 반대 부호의 값을 갖는다.(AT-cut:-2.75 $\times 10^{-11}$ m²/N, BT-cut:2.65 $\times 10^{-11}$ m²/N) 이러한 성질을 이용하여 EerNisse는 AT-cut과 BT-cut

두개의 수정 진동자를 동시에 사용하는 이른바 'double resonator' 방법을 이용하여 질량 변화와 stress 변화를 구별하였다.^{18,19)} 본 연구실에서도 10MHz AT-cut과 BT-cut을 사용하여 α -Ni(OH)₂의 산화/환원시 발생하는 필름의 질량 증가/감소 현상이 stress보다는 금속 양이온의 필름내로의 intercalation/deintercalation에 의한 것임을 보고한 바 있다.²⁰⁾

2.3.5 Interfacial slippage

EQCM을 이용하여 질량을 환산하는 모델을 기본적으로 'no-slip' 조건을 전제로 하고 있다. 'no-slip' 조건이란 수정 진동자 전극과 용액의 첫번째 층이 매우 단단히 밀착하여 수정 진동자의 전단 변형이 일어나는 동안 slip이 발생하지 않는 것을 의미한다. 즉, 진동하는 수정 전극과 인접 용액 층이 같은 속도로 움직이는 상태를 의미한다. 이러한 계면에서의 slip 현상은 전극의 친수성/소수성 정도에 따라 달라지게 되므로 흡·탈착과 같은 미세한 질량 변화를 일으키는 실험에서는 이러한 특성을 고려하여야 한다.

2.3.6 Nonuniform mass distribution

수정 진동자의 각 위치에 따른 differential mass sensitivity 값이 실험적으로 Ward 등에 의해 측정되었다.²¹⁾ 측정된 결과는 중심으로부터 Gauss 분포의 mass sensitivity를 나타내었으며, 가운데 위치에서 가장 민감한 값을 가지고 주변으로 갈수록 differential mass sensitivity는 감소하였다. 앞뒤 평면(plano-plano) 수정 진동자보다는 한쪽 전극면이 볼록한 형태(plano-convex)의 수정 진동자가 반지름 위치에 따라 보다 민감한 거동을 나타낸다. 전착이 균일한 경우 Gauss 분포를 나타내는 differential mass sensitivity를 반지름에 대하여 적분하면 Sauerbrey 식에서 사용하는 이론적인 mass sensitivity 값이 얻어지기 때문에 EQCM을 이용한 보다 정확한 질량 변화 측정을 위해서는 균일한 전착이 이루어져야 한다.

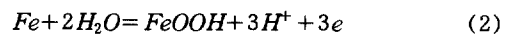
3. EQCM을 이용한 부식 거동의 연구 예

M. Seo는 EQCM을 이용하여 pH 6.48의 boric acid-sodium borate 용액내에서 전착된 Fe 박막의 부식 및 부동태화 거동을 조사하였다.²²⁾ EQCM (TPS 500, Maxtek, Inc.)의 수정 진동자 전극으로는 5MHz AT-cut을 사용하였다. Fig. 5는 Fe 박막의 cyclic voltammogram과 gravimetric curve를 나타낸 것이다. Natural immersion 상태의 전위에서 10mV/s의 속도로 anodic scan을 행한 후 1.5V_{SCE}에서 cathodic scan을 실시하였다. Cyclic scan은 -0.8V_{SCE}~1.5V_{SCE} 사이에서 여러번 실시하였다. Fig. 5의 gravimetric curve는 cyclic voltammogram에서 나타난 Fe 박막 부식의 자세한 거동을 보여주고 있다. 활성화 용해 영역(active dissolution range)에서는 질량 감소가 매우 활발하나, 부동태화되는 active-passive transition region에서는 오히려 약간의 질량 증가가 발생하였다. Cathodic scan시 부동태 필름의 음극 환원 전류가 나타남에 따라 다시 질량 감소가 나타나고 있다.

Fig. 6은 질량 변화 Δm 과 부동태화에 필요한 anodic charge q_a 사이의 정량적인 관계를 나타낸 것이다. 예상되는 철의 부식과 부동태 과정으로부터 각 단계에 대한 $\Delta m/\Delta q_a$ 의 이론적인 값을 다음과 같이 구할 수 있다.



$$\Delta m/\Delta q_a = -2.9 \times 10^{-7} (\text{gC}^{-1})$$



$$\Delta m/\Delta q_a = 1.1 \times 10^{-7} (\text{gC}^{-1})$$



$$\Delta m/\Delta q_a = 9.2 \times 10^{-7} (\text{gC}^{-1})$$

Fig. 6의 초기 질량 감소 값의 기울기($\Delta m/\Delta q_a$)는 $-1.9 \times 10^{-7} (\text{gC}^{-1})$ 으로 이론값으로부터 크게 벗어나며, 반응 (1)과 (2)가 동시에 일어나는 기

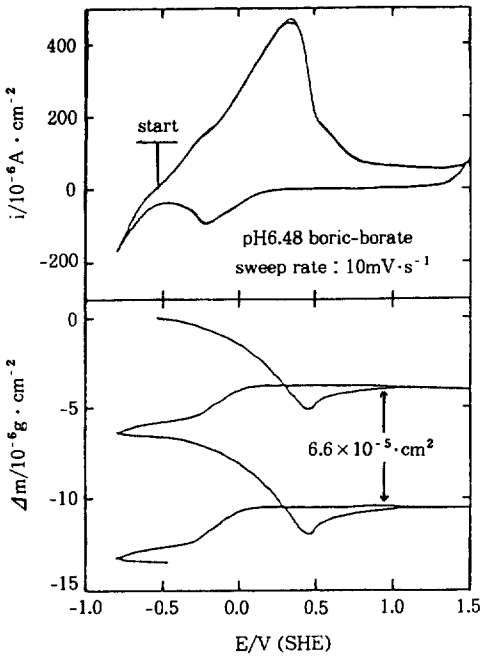


Fig. 5. Cyclic voltammogram(upper) and gravimetric curve(lower) of an iron thin film in pH 6.48 solution.

가 제안되었다. 한편 Kannazawa 등은 부식 반응 진행됨에 따라 전극 표면에 철이온이 풍부해지고 이에 따른 용액의 밀도와 점도 변화가 공진 주파수에 영향을 미치는 것으로 해석하였다.²³⁾ 반응 (3)의 질량 변화 값은 실험치와 거의 일치하며, 질량 증가가 가장 큰 반응 (3)이 Fe 박막의 부동태화 반응에서 주된 기구인 것으로 보고하였다.

Fig. 7은 0V_{SCE}와 -0.2V_{SCE}에서 활성화 용해 상태(active dissolution)에 있는 Fe 박막의 질량 변화 Δm과 anodic charge q_a 사이의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 7의 기울기로부터 반응 (1)의 이론적인 기울기로부터 벗어나고 있다. 이러한 차이는 전극 표면에 풍부한 철이온이 수산화 철(ferrous hydroxide)로 석출됨에 의한 것으로 다음과 같은 반응 기구가 제시되었다.

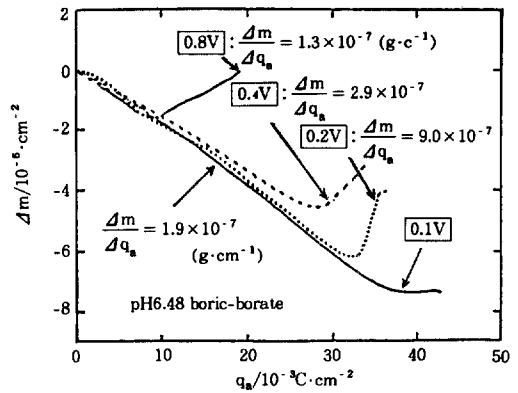
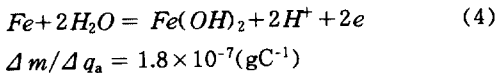


Fig. 6. Relation between the mass change, Δm and anodic charge, q_a required for passivation of iron thin films.

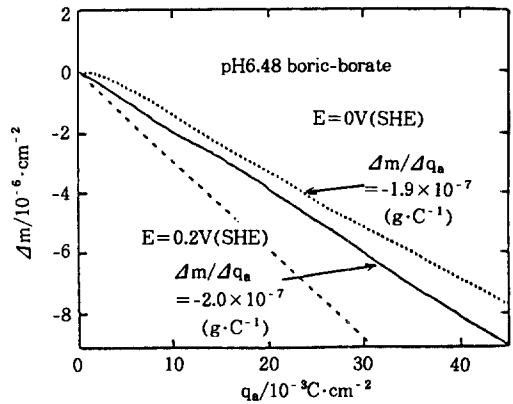


Fig. 7. Relation between the mass change, Δm and anodic charge, q_a for iron thin films subjected to active dissolution at 0V(SHE) and -0.2V(SHE). Dashed line represents the theoretical slope of reaction (1).

Fe 박막의 활성화 영역에서 반응 (1)과 반응 (4)가 동시에 일어난다면, Fig. 7의 기울기로부터 반응 (4)의 기여도는 약 20% 정도로 계산할 수 있다. 그러나 전극 표면에서의 철이온에 의한 용액의 밀도나 점도의 변화에 의한 것은 고려되지 않았다.

이와 같이 EQCM은 부식 반응시 실제적인 물질 이동 과정을 in-situ로 보여주며, 이로 부터 부식 기구를 정량화된 형태로 밝힐 수 있다는

매우 큰 장점이 있다.

4. 맺음말

대부분의 전기 화학 반응은 전극 표면에서 반응종의 흡착, 탈착, 또는 석출 등의 현상으로 인해 전극의 질량 변화가 있게 된다. 전기 화학 반응시 측정되는 전류-전압, 전하량 등의 관계를 이용한 분석 방법에 전극의 질량 변화를 실시간으로 관찰할 수 있는 EQCM을 첨가할 경우 매우 복잡한 전기 화학 반응도 그 반응 기구를 명확히 밝힐 수 있을 것으로 기대된다.

EQCM은 nanogram 수준의 미소 질량 변화를 측정할 수 있는 매우 정밀한 장비인 만큼 여러 가지 오차 원인에 대한 세심한 고려가 요구되며, 실제 연구에 적용하기 위해서는 연구 대상의 성질에 따라 발전 회로와 수정진동자 전극의 종류를 적절히 선택하여야 한다. 경우에 따라서는 이러한 오차로부터 귀중한 자료를 얻을 수도 있어 다각도의 활용이 기대된다.

참 고 문 헌

- Allen J. Bard, Lary R. Faulkner, 'Electrochemical Methods', John Wiley & Sons, Inc., New York (1980) 20.
- 富士元英二, Zairyo-to-kankyo, 42 (1993) 673.
- C. Kittel, 'Introduction to Solid State Physics', John Wiley & Sons, Inc., New York (1991) 388.
- Abruna H., 'In Situ Studies of Electrochemical Interfaces', VCH chemical, New York, (1991) 526.
- C. Lu Ed., 'Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances', Elsevier, New York (1984) 19.
- Nomura T., Okuhara M., Anal. Chim. Acta, 142 (1982) 281.
- Shou-Zhou Y., Shen-Li D., Li-Hua N., Anal. Chim. Acta, 209 (1988) 213.
- C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi, Electrochimica Acta, 34 (1989) 1081.
- Melroy O., D.A. Buttry, J. G. Gordon II, Langmuir 2 (1986) 697.
- S. Bruckenstein, M. Shay, Electrochim. Acta, 30 (1985) 1295.
- S. J. Martin, G. C. Frye, V. E. Granstaff, Anal. Chem., 63 (1991) 2272.
- O'Donnell M., Busse L., Miller J.G., 'In methods of Experimental Physics', Vol.19: 29, Academic Press, New York.
- C. Lu, O. Lewis, J. Appl. Phys., 43 (1972) 4385.
- Schumacher R., Borges G., Kanazawa K., Sur. Sci., 163 (1985) L621.
- Schumacher R. Gordon J. Melroy O., J. Electrochem. Soc., 216 (197) 127.
- Muller A., Wicker M., Schumacher R., Schindler R.N., Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem., 92 (1988) 1395.
- Stockel W., Schumacher R., Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem., 91, (1987) 345.
- EerNisse E. P., J. Appl. Phys., 43 (1972) 1330.
- EerNisse E. P., J. Appl. Phys., 44 (1973) 4482.
- M. S. Kim, T. S. Hwang, K. B. Kim, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1537.
- M. D. Ward, E. J. Delawski, Anal. Chem., 63 (1991) 886.
- Mashhiro Seo, Kengo Yoshida, NACE international (1993) 3878.
- K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, Anal. Chim. Acta, 175 (1985) 99.