

임피던스를 이용한 흑연재료의 전극특성에 관한 연구

오한준, 김인기, 이종호*, 이영훈*

한서대학교 재료공학과, 서산, 352-820

*한서대학교 화학과, 서산, 352-820

A study on the characterization of electrode at graphite materials by impedance spectroscopy

Han Jun Oh, In Ki Kim, Jong Ho Lee* and Young Hoon Lee*

Department of Material Science, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

* Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

요 약 1 mM의 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이온이 첨가된 0.5 M K_2SO_4 용액에서 Impedance spectroscopy를 통하여 비교적 porous한 표면조직을 갖는 흑연재료인 electrographite와 graphite foil의 계면의 전기화학적 거동을 조사하였다. 이들 두 흑연재료의 변전위 전류 전압곡선의 경우 전극표면의 구조로 인하여 비교적 높은 전류가 나타났으며, graphite foil의 경우 높은 이중층 용량이 나타났다. 또한 두 재료 모두 field transport의 작용에 의해 분극증가에 따른 임피던스 스펙트럼의 변화와 Faraday-임피던스의 변화가 크게 나타나지 않았다. 특히 electrographite의 경우 전극계면에서 흡착현상이 나타났으며, 양극분극의 증가에 의해 흡착현상은 현저하게 증가하였다.

Abstract The electrochemical behavior on electrographite and graphite foil electrode with porous surface in 0.5 M K_2SO_4 solution with 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ have been characterized by impedance spectroscopy. In cyclic voltammograms, relative high current according to structure of porous surface for graphite materials was represented, and indicated high double layer capacitance on graphite foil. The Faraday-impedance and the change of impedance spectrum on both graphite materials were not remarkable during polarization by reaction of field transport. Chemical adsorption was represented on electrographite and was depended highly at anodic polarization.

1. 서 론

흑연전극은 양호한 전기 전도도와 열전도성, 낮은 밀도, 우수한 내부식성, 낮은 열팽창성과 저렴한 가격으로 인하여 전기화학 응용분야에서 전극으로서 널리 이용되어 왔다. 그러나 전극재료로서 흑연재료는 워낙 여러 가지 형태로 제조되며 또한 표면조직이 아주 다양하게 존재하므로, 여러 전기화학적 특성에 대한 많은 보고에도 불구하고 여러 종류의 전해액에서 이들 재료의 전기화학적인 정확한 특성에 대해서는 아직도 잘 알려지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 각각 1 mM의 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이온이 첨가된 0.5 M K_2SO_4 수용액 속에서 표면조직이 porous하고 비교적 조밀하지 않은 흑연재료로서 electrographite와 graphite foil의 계면에서 진행되는 voltammetric 특성과 이들 흑연재료의 전기화학적인 거동을 impedance spectroscopy를 통하여 조사하였다. 일반적으로 임피던스는 두가지 방법으로, 즉 실수부와 허수부를 통하여

$$Z = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (1)$$

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cos \phi \text{ 그리고 } \text{Im}(Z) = |Z| \sin \phi$$

또는 임피던스의 크기와 위상차를 통하여

$$Z = |Z| \exp(i\phi) \quad (2)$$

이며 $|Z| = \hat{U}/\hat{I}$ 그리고 $\phi = \arctan[\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)]$ 로 나타낼수 있는데 본 연구에서는 여러 가지의 장점에 의하여 주파수에 로그를 취한 값 $\ln f$ 를 함수로서 ϕ 와 $\ln |Z|$ 에 대

한 값을 나타내는 BODE-Diagram을 통하여 전기화학적 거동을 분석하였다.

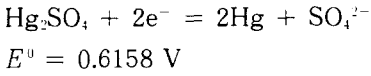
2. 실험 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 시편은 철강산업에서 아크로(arc furnaces)의 전극으로 사용되는 porous 표면을 갖는 흑연재료의 일종인 electrographit와 흑연의 C축이 거대 팽창된 조직을 갖는 graphite foil 등 모두 두 가지 이며 모두 독일의 Sigri사에서 제조한 것을 사용하였다. 이 두 실험재료는 전해액과 접촉되는 전극표면은 비교적 조밀하지 않고 compact하지 않은 표면 특성[1-3]을 가지고 있다. 이것을 직경 32 mm의 원판모양으로 작업전극(working electrode)를 제작하였으며, 측정을 위한 시편의 기하학적 표면적은 2 cm^2 로서 이것을 최종 Emery paper #1200까지 연마 후 시편으로 사용하였다.

2.2. 전해액 및 기준전극

전해액으로 0.5 M K_2SO_4 용액에 각각 1mM의 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이온이 첨가된 용액을 사용하였다. 전해액 제조를 위해 탈이온수를 이용하였으며 모든 시약은 Merck제(GR grade)를 사용하였다. 기준전극으로는 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 전극을 이용하였으며 측정시의 확산전위차를 방지하기 위하여 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 전극에서 전기화학적 평형반응은



이며, 표준수소전극에 대한 0.5 M K₂SO₄의 기준전극의 전압은 전해질의 활동도 $\alpha = c \gamma_{\pm}$ 에 의한 Nernst식 $E = E^0 - RT/(nF) \ln(\gamma_{\pm} c)$ 에 따라 25°C, 0.5 M K₂SO₄ 용액의 $\gamma_{\pm} = 0.261$ 를 통해서 표준 수소전위[4]로 나타낼 수 있다. 따라서,

$$0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4 \quad E_{11}(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 0.676 \text{ V}$$

가 된다. 이때 상대전극(counter electrode)으로는 표면적 9 cm²의 백금흑판을 이용했으며 시험전에 진한 황산용액에서 세척후 사용하였다.

2.3. 임피던스 측정

재료의 표면 특성을 알기위해 변전위(Potential-dynamic) 전류전압 곡선을 이용하였으며 임피던스 측정과 측정된 임피던스의 평가를 위하여 임피던스 측정기인 IM5d (Zahner-Elektrik, Kronach)를 사용하였다. 사용된 주파수의 범위는 10 mHz~100 kHz이며 3전극계에서 모든 측정이 이루어 졌다. 이렇게 측정된 임피던스 스펙트럼은 적합한 등가 회로를 통하여 평가된 부분 임피던스들의 파라미터들로 나타냈으며 이 파라미터를 통하여 계면에서 발생하는 전기화학적 현상과 반응과정이 나타나게 된다.

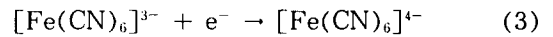
3. 결과 및 고찰

3.1. 변전위 전류 전압 곡선

실온에서 전기화학적 거동의 차이를 보기 위해 1 mM의 산화환원 이온 [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻이 첨가된 0.5 M K₂SO₄ 용액에서 변전위 전류 전압 곡선을 얻었다. 여기서 상당히 높은 전도성염의 농도가 전제되어 있으므로 전극 표면 근처의 산화 환원 쌍이온들의 전달은 단지 농도 기울기에 의한 확산에 의하여 진행된다. 이때 전압의 주사속도는

$$dE/dt = \pm 6 \text{ mVs}^{-1}$$

전압범위(동일 용액중의 Hg/Hg₂SO₄전극에 대해)는 약 300 mV부터 560 mV 사이에서 측정했다. 이 전압 범위에서 전극 반응으로 산화환원 반응이 진행되며, 음극반응은 아래와 같다.



이 조건 하에서 변전위 곡선은 단지 전극 표면으로의 반응물들의 확산, 이중층의 전하, 전하이동 반응의 진행에 의해서만 영향을 받는다.

음극과 양극방향으로 전압 주사시 전류곡선에는 음극 및 양극 피크전류($I_{pc} < 0$ 및 $I_{pa} > 0$)가 나타나며 또한 이 크기 값은 예상될 수 있다. Nicholson[5]과 Delahay[6]에 의하면 전하이동(charge transfer) 반응이 가역적으로 진행된다면 표면적 A를 갖는 전극표면에서 피크전류(I_p)는 확산계수 D인 확산종의 농도 c에 의해 계산되어 진다.

$$I_p = (2.72 \times 10^5) z^{3/2} (A/\text{cm}^2) (D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})^{1/2} (c/\text{mol cm}^{-3}) (dE/dt)^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2} \quad (4)$$

본 실험에 사용된 전해액에서의 확산계수[7]

는 다음과 같다.

$$D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 7.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1},$$

$$D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 6.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

따라서 25°C 가역 반응인 경우 전하가(z)가 1일때 두 피크전류(I_{pa} , I_{pc})가 나타나는 전압차($E_a - E_c$ in Table 1.)는 59 mV로 나타나며 만약 전기화학적 반응의 가역성의 편차가 나타나면 59 mV보다 큰 값이 나타난다. 이것이 전극반응의 비가역성의 척도로 자주 이용되며 이 가역정도는 이용되는 전극재료에 따라 차이가 나타난다. 이와 같이 가역성을 통하여 흑연재료에서 산화환원 이온의 전기화학적 거동에 대해서는 많이 보고 [8-14]되고 있다.

본 실험에서 측정된 탄소재료에서의 변전위 곡선은 Fig. 1과 Fig. 2와 같으며 이 곡선에서 얻어진 결과는 Table 1에 나타냈다. 변전위곡선 (Fig. 1, Fig. 2)으로부터 electrographite와 graphite foil 전극 재료의 전기화학적 거동은 매우 비슷하게 나타나며, 두 재료의 피크전류를 나타내는 전위차이는 79 mV로 나타났으며, 이는 두 전극재료 경계상의 산화환원 반응이 비교적 가역적으로 진행되지

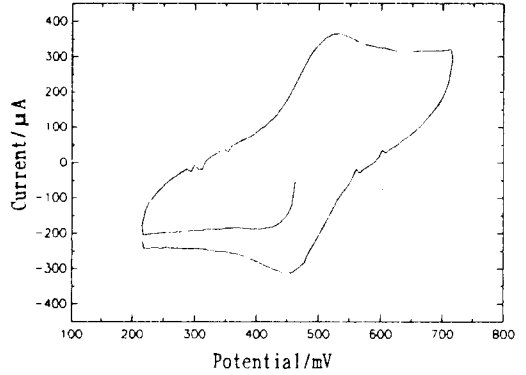


Fig. 1. Cyclic voltammograms for 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ on electrographite in 0.5 M K_2SO_4 solution at a sweep rate $\pm 6 \text{ mVs}^{-1}$.

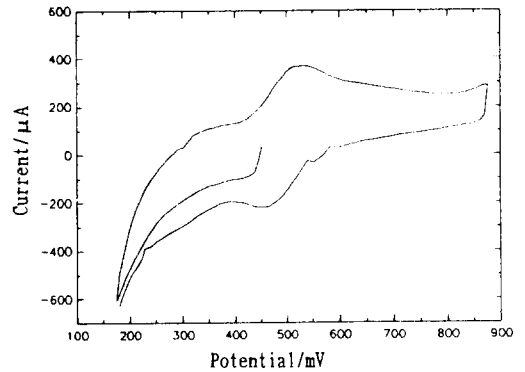


Fig. 2. Cyclic voltammograms for 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ on graphite foil in 0.5 M K_2SO_4 solution at a sweep rate $\pm 6 \text{ mVs}^{-1}$.

Table 1

Voltametric data for electrographite and graphite foil electrode in 0.5 M K_2SO_4 solution with 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ redox couple. Pick current I_{pa} and I_{pc} , pick potential E_a and E_c . For reversible system expected $E_a - E_c = 58 \text{ mV}$ for 25°C. Potential vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 2 cm^2 geometric electrode surface

Electrode material	Anodic direction		Cathodic direction		Reversible potential (mV)	$E_a - E_c$ (mV)
	E_a (mV)	I_{pa} (μA)	E_c (mV)	I_{pc} (μA)		
Electrographite	535	369	465	- 218	496	79
Graphite foil	531	364	452	- 312	49	79

않는 것으로 나타났다. 또한 전압변화에 의한 전류의 크기도 탄소 재료나 일반흑연재 [15]에 비해 상당히 높게 나타났다. 이는 전극경계면이 실제적으로 큰 비표면적을 갖기 때문이거나, 이중층capacitance의 하전전류가 크기 때문이며 특히 graphite foil의 경우 재료경계면에서 상당히 높은 capacitance가 나타날 것이 예상된다.

3.2. 음극분극시 electrographite 계면의 임피던스 스펙트럼

본 실험의 모든 스펙트럼들은 모두 상온

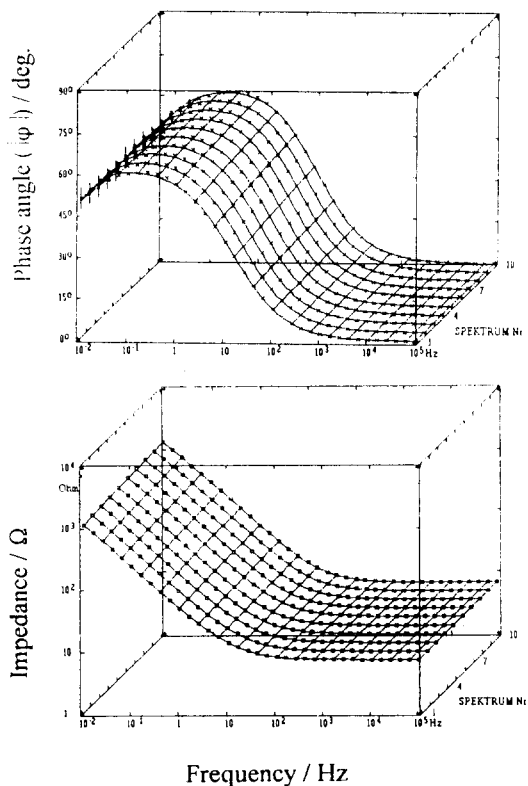


Fig. 3. Impedance spectrum on electrographite in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple at cathodic polarization (spectra Nr., potential, in Table 2).

(18°C)에서 측정되었으며 음극 분극의 경우는 378 mV에서 288 mV범위로, 양극 분극의 경우는 377 mV에서 468 mV범위에서 10 mV간격으로 측정하였다. 이때 측정된 임피던스 스펙트럼은 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 위상차와 임피던스의 변화는 모든 주파수 영역에서 큰 변화를 나타내지 않고 있으며, 10 mHz의 낮은 주파수 영역에서 임피던스는 1 kΩ을 나타내며 위상차의 경우 0.3 Hz의 주파수에서 60°의 최대치를 나타냈다. 이 위상차 곡선의 최대점 부근이 완만한 곡선 형태를 나타내므로 이 재료의

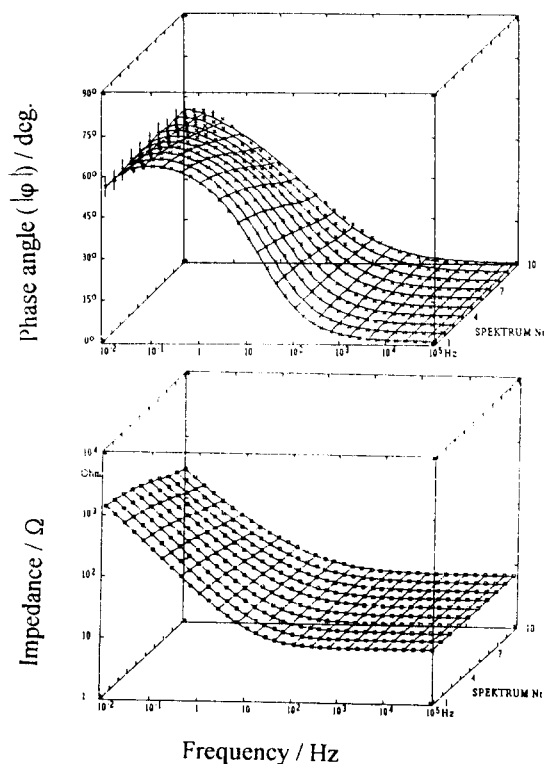


Fig. 4. Impedance spectrum on electrographite in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple at anodic polarization (spectra Nr., potential, in Table 3).

capacitance의 loss angle은 비교적 높게 나타날 것이 예상된다. 또한 임피던스의 크기는 약 100 Hz 이상의 고주파 영역에서는 약 7 Ω 정도로 일정하게 나타나며 이것은 전극 계면의 전기화학적 반응과는 무관한 전해질 내에서의 옴(Ohm)저항을 의미한다. 이러한 Fig. 3의 스펙트럼들의 평가는 Fig. 5의 등가 회로 모델을 통하여 정확히 평가되어 졌다. 평가모델은 모두 6개의 파라미터를 갖는 5개의 임피던스 엘리먼트로 구성되어 있다. 일반적으로 가장 단순한 등가회로는 Faraday-임피던스 (Z_F)와 용량(capacity) 임피던스(Z_C) 그리고 전해질 저항(R_E)으로 구성되어 있으며, Z_F 와 Z_C 가 병렬로 연결되고, 여기에 다시 전해질 저항(R_E)이 직렬로 연결되었다. 그러나 Fig. 5의 경우, Faraday-임피던스(Z_F)로는 산화 환원이온의 확산과정을 나타내는 Warburg-임피던스 W_1 와, 화학반응 진행시 화학종의 입자가 전해질에서 전극의 경계면에 흡착되는 반응을 나타내는 흡착 capacitance C_1 의 직렬 연결에 대해, 전하이동 반응에 대한 저항인 R_1 이 병렬로 연결되었으며, 이중층에 대한 용량 임피던스(Z_C)로는, 용량 C_1 와 loss angle $\alpha = p \cdot 90^\circ$ 의 두 파라미터에 의존하는 loss capacity[16-17]을 포함하고 있으며, 전해질 저항은 Ohm저

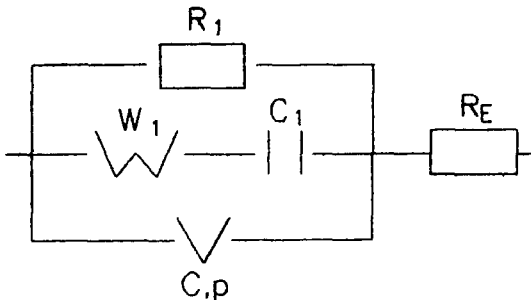


Fig. 5. Model A for evaluation of the spectra at electrographite in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple.

항으로 표현되며 전극표면의 반응과 직접적으로 관련되지 않는다. 이러한 등가회로에 나타난 파라미터 중에서 loss capacity C_1 의 자세한 의미는 아래와 같다.

대부분 지금까지 전해질 내에서 전극표면의 임피던스 스펙트럼 측정 분석시 전기적 이중층과 피막층에 대한 임피던스에 대하여 아래의 식을 적용시켜 왔다.

$$Z_C = (i\omega C)^{-1} \quad (C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A / \delta, \omega = 2\pi f),$$

$$\phi = -\pi/2 = -90^\circ \quad (5)$$

그러나 위 식은 임의의 주파수 f 에 대해, 표면적 A , 두께 (평판들의 거리) δ 그리고 유전상수 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ 를 갖는 이상적 평판콘덴서의 경우에만 유효하며, 이 식에 대한 가정은 두 밀면과 평행한 동등전위 표면사이에 균일한 유전체가 전제되어야 한다. 그러나 대부분의 표면 피막층이 위에서 언급된 이상적인 조건을 만족시키지 못하는 경우 용량 임피던스에 관한 표현[18]은 식 (5) 대신에 아래의 식 (6)으로 나타내어야 하며, 이것은 일정한 위상[19]을 갖는 loss capacitance와 일치한다.

$$\phi = -90^\circ \cdot (1 - p), \quad (0 \leq p \leq 0.5)$$

$$Z_C = (\omega_0 C)^{-1} \cdot (j\omega/\omega_0)^{p-1}, \quad (\omega_0 = 2\pi s^{-1}) \quad (6)$$

이 임피던스는 -90° 로부터 적은 크기의 차이가 나는 위상각을 나타내며, 대부분 주파수가 감소할수록 축전용량이 상승하는 경향을 나타낸다. 여기서 천이주파수 f_0 는 임의로 선택되며 $f = f_0$ 일때 lost free capacitance와 lost capacitance의 크기는 일치된다. 이때 $p > 0$ 의 경우에는 C_1 의 크기는 f_0 의 크기에 의존되며, p 값이 커질수록 이것을 통한 축전용량 C 의 고유의 물리적 의미는

소실되어 진다. 이러한 축전용량의 거동과 일반적인 순수한 축전용량의 거동과의 차이는 불균일하고 fractal한 전극표면[20,21]에 의해 나타날 수 있다. 또한 $p=0$ 이며 $C_1 = C$ 의 경우는 순수한 축전용량으로 나타난다.

이러한 등가회로 모델 A (Fig. 5)를 통하여 평가된 임피던스 파라미터들은 Table 2에 나타냈다.

이러한 등가회로 모델을 통해 electrographite 전극계면에서의 산화환원 쌍이온의 전기 화학적 반응은 일반적인 반응외에 흡착현상이 동반되는 것을 나타냈다. 이 Table 2에서 electrographite의 경우 음극분극 상승에 따른 저항 R_1 , loss capacitance C , p 등의 파라미터 변화는 현저하지 않았다. 또한 전해질 저항 R_E 는 $7.07 \pm 0.07 \Omega (\pm 1 \%)$ 으로 일정하게 나타났다. 그러나 Warburg-파라미터 W_1 은 처음 $477 \Omega s^{-1/2}$ 에서 전위 288 mV시

$1270 \Omega s^{-1/2}$ 로 약 두 배 상승했다. 또한 porous한 electrographite 전극 경계면으로의 흡착현상의 결과로 나타나는 capacitance C_1 의 값은 초기값에 비하여 점차 감소하였다. Table 2를 통해 나타난 결과에서 Faraday-임피던스에 해당되는 파라미터(R_1, W_1, C_1)들은 분극증가에 의해 그다지 현저하게 변화하지 않는 것으로 나타났다.

3.3. 양극분극시 electrographite 계면의 임피던스 스펙트럼

산화환원 쌍이온이 포함된 0.5 M K_2SO_4 용액에서 377 mV에서 468 mV까지의 전압 범위 구간에서 측정된 임피던스 스펙트럼의 변화는 Fig. 4에 나타냈다. 양극분극시 나타나는 임피던스 스펙트럼은 음극분극시에 비하면 전압에 따른 변화가 뚜렷하게 나타났으

Table 2

Evaluated impedance parameter according to model A (Fig. 5) for a spectrum of electrographite at cathodic polarization in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple $25^\circ C$. Potentiostatic controlled potential E vs Hg/Hg_2SO_4 in same electrolyte, mean deviation of phase angle $\Delta \phi$, time t since start of measurement (measure duration for one spectra : 13~15 min)

Spectra No.	t h	E mV	R_1 Ω	W_1 $\Omega s^{-1/2}$	C_2 mF	C μF	p %	R_E Ω	$\Delta \phi$ $^\circ$
1	0.0	378	3.13	477	4.59	489	25.3	7.14	0.43
2	0.5	369	3.19	551	3.67	490	25.1	7.13	0.36
3	1.0	358	3.20	600	3.29	485	25.0	7.12	0.35
4	1.5	349	3.31	734	3.27	486	24.9	7.10	0.33
5	2.0	340	3.50	812	3.07	479	24.9	7.08	0.34
6	2.5	330	3.85	965	3.69	475	24.8	7.07	0.31
7	3.0	319	3.95	1140	3.79	470	24.8	7.06	0.28
8	3.5	309	3.95	1180	3.72	467	24.6	7.04	0.28
9	4.0	299	3.81	1060	3.05	460	24.3	7.01	0.35
10	4.5	288	3.81	1270	3.05	460	24.3	7.00	0.30

며, phase angle 곡선의 경우 전압 377 mV의 초기 상태에서 최대값이 0.1 Hz 부근에서 나타나며 전압이 증가할수록 이러한 최대값은 서서히 사라진다. 이 결과로부터 loss angle factor인 p 값은 점차 상승될 것이 예상된다. 또한 임피던스는 전위가 증가함에 따라 점차로 감소하고 있다. 이러한 스펙트럼들을 평가하기 위해 음극분극시에 이용한 등가회로를 이용하였으며, 등가회로 Fig. 5를 통하여 평가된 임피던스 파라미터는 Table 3에 나타냈다.

여기서 Fig. 5의 Faraday-임피던스 첫째 열의 전하이동 저항인 R_1 의 변화는 크지 않았다. 전압 상승에 의해 R_1 은 약 30 % 감소했다. 그러나 등가회로 모델의 Faraday-임피던스의 두번째 파라미터들의 변화는 현저하게 변했다. Warburg-parameter인 W_1 은 초기상태인 약 $500 \Omega s^{-1/2}$ 에서 $70 \Omega s^{-1/2}$ 으

로 감소했으며, capacitance C_1 은 약 2 mF에서 50 mF까지 증가했다. 여기서 양극분극이 증가할수록 전압에 의해 W_1 의 감소와 C_1 의 증가가 동시에 나타났다. 즉 W_1 의 감소를 통하여 전극 계면에서의 반응화학종의 농도가 증가하는 것은 C_1 의 증가 때문인 것을 알 수 있다. 따라서 전압증가에 따라 상경계에서 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 의 농도저항은 흡착의 영향을 받아 감소하며, 이러한 현상으로 인해 전하이동 저항인 R_1 의 감소가 일어난다. 또한 loss angle factor인 p 의 변화도 음극 분극의 경우에 비해 전압에 의존적으로 나타났다.

3.4. 음극분극시 graphite foil 계면의 임피던스 스펙트럼

전위 475 mV부터 375 mV까지의 음극분극시 graphite foil 전극에서 나타나는 산화

Table 3

Evaluated impedance parameter according to model A (Fig. 5) for a spectrum of electographite at anodic polarization in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple 25°C . Potentiostatic controlled potential E v.s $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ in same electrolyte, mean deviation of phase angle $\Delta\phi$, time t since start of measurement (measure duration for one spectra : 13~15 min)

Spectra No.	t h	E mV	R_1 Ω	W_1 $\Omega s^{-1/2}$	C_2 mF	C μF	p %	R_{ct} Ω	$\Delta\phi$ $^\circ$
1	0.0	378	5.60	494	1.91	428	26.5	6.98	0.32
2	0.5	369	5.38	377	2.17	400	27.8	6.98	0.30
3	1.0	358	5.16	303	3.03	371	29.0	6.95	0.31
4	1.5	349	5.07	267	3.07	349	30.7	6.93	0.38
5	2.0	340	4.94	223	5.36	324	32.7	6.94	0.45
6	2.5	330	4.61	184	7.96	296	34.9	6.94	0.54
7	3.0	319	4.50	147	12.90	271	36.7	6.94	0.63
8	3.5	309	3.38	107	20.90	222	39.0	6.95	0.73
9	4.0	299	3.70	86	30.50	181	41.7	6.92	0.81
10	4.5	288	4.05	71	47.80	141	44.0	6.92	0.83

환원 쌍이온의 임피던스 변화를 Fig. 5에 나타냈다.

Fig. 5에서 음극분극이 증가할수록 곡선특성은 변하지 않으나, 곡선은 점차 높은 주파수 방향으로 이동하는 경향이 나타난다. 또한 위상차 곡선의 곡률이 완만하므로, loss angle factor p 가 높게 나타날 것이 예상된다. 이러한 임피던스 스펙트럼의 평가를 위해 Fig. 7의 등가회로를 이용했다. Fig. 7에서 나타낸 등가회로 모델은 아주 단순한 형태로 나타나며 모두 5개의 파라미터를 갖는 4개의 임피던스 엘리먼트로 구성되어 있다.

여기서 패러데이-임피던스로는 전하이동 반응에 대한 저항인 R_1 과 산화 환원이온의 확산과정을 나타내는 Warburg-임피던스가 직렬로 연결되었으며 이중층에 대한 용량 임피던스로는, loss capacitance를 의미하는 용량 C_1 을 포함하고 있다. 여기에 전해질 저항인 R_L 가 직렬로 연결되어 있다.

이러한 등가회로 모델을 이용하여 평가된 임피던스 파라미터들은 Table 4에 나타냈다.

음극분극이 증가될수록 특히 Warburg-파라미터 W_1 은 평형상태에서 395 mV까지 증가한 후 계속되는 음극분극에서 불균일하게

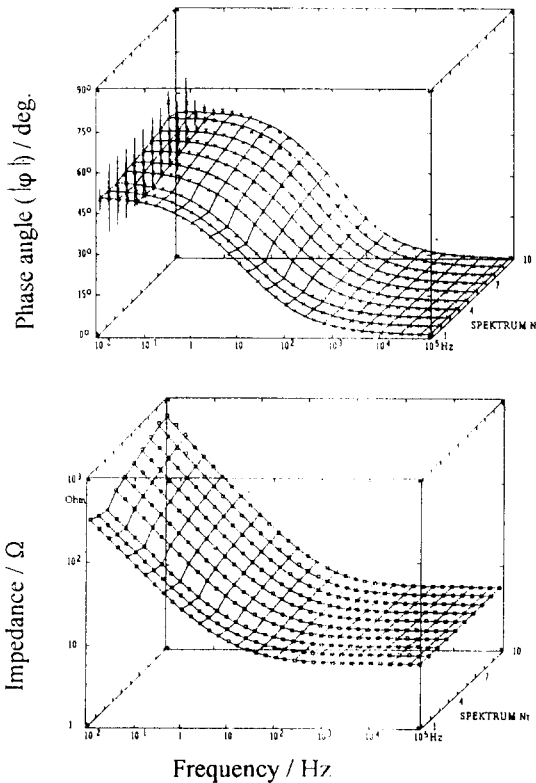


Fig. 6. Impedance spectrum on graphite foil in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple at cathodic polarization (spectra Nr., potential, in Table 4).

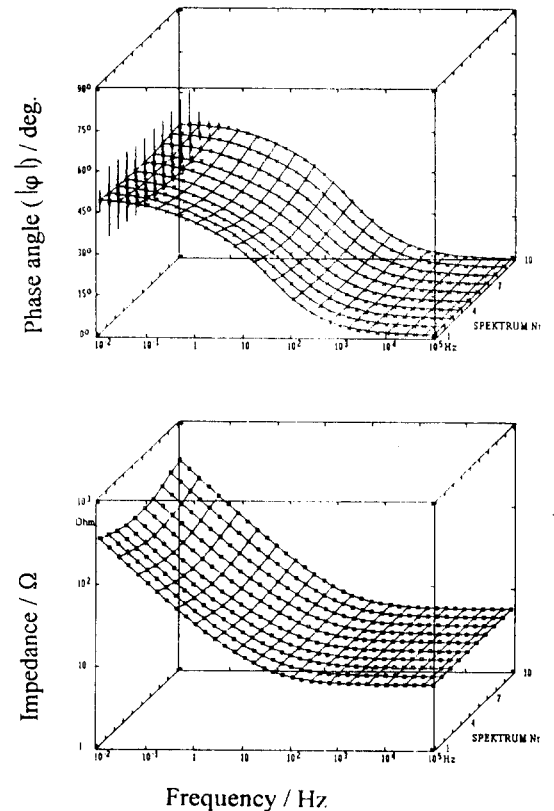


Fig. 7. Impedance spectrum on graphite foil in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple at anodic polarization (spectra Nr., potential, in Table 5).

Table 4

Evaluated impedance parameter according to model B (Fig. 8) for a spectrum of graphite foil at cathodic polarization in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple $25^\circ C$. Potentiostatic controlled potential E v.s Hg/Hg_2SO_4 in same electrolyte, mean deviation of phase angle $\Delta \phi$, time t since start of measurement (measure duration for one spectra : 13~15 min)

Spectra No.	t h	E mV	R_1 Ω	W_1 $\Omega s^{-1/2}$	C μF	p %	R_1 Ω	$\Delta \phi$ $^\circ$
1	0.0	475	22.1	187	424	40.2	5.79	0.16
2	0.5	465	20.0	185	403	39.6	5.77	0.15
3	1.0	456	21.6	196	384	38.7	5.76	0.15
4	1.5	445	24.9	229	362	38.2	5.74	0.21
5	2.0	435	23.1	243	348	37.0	5.75	0.23
6	2.5	426	24.3	274	337	36.0	5.74	0.28
7	3.0	415	29.6	319	338	35.1	5.77	0.25
8	3.5	405	33.3	371	332	34.7	5.78	0.28
9	4.0	395	60.3	565	320	35.6	5.75	0.40
10	4.5	385	31.2	452	313	34.3	5.78	0.50
11	5.0	375	36.3	474	317	33.7	5.81	0.43

약간 감소하였다. 또한 전하이동저항 R_1 의 전압에 의한 변화는 W_1 과 같은 경향이 나타났다. 이것을 통해 graphite foil의 상경계에서 음극분극에 의해 전위 395 mV까지 확산저항에 의해 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 의 농도가 감소했으며, 이러한 농도감소에 의하여 전하이동저항 R_1 이 같은 경향으로 증가하였다. 계속하여 음극분극이 진행되는 경우 W_1 의 감소에 의해 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 의 농도가 점차 증가되며, 이로 인하여 전하이동저항 R_1 의 감소가 일어났다. Capacitance C 와 loss angle factor p 도 약 25 % 감소했다.

3.5. 양극분극시 graphite foil 계면의 임피던스 스펙트럼

Graphite foil의 양극분극시 나타나는 산화

환원 이온들의 임피던스 스펙트럼은 Fig. 6에 나타났다. Fig. 6에서 전압에 따른 임피던스 스펙트럼의 변화는 전체 주파수 범위에서 음극분극의 경우와 비슷한 경향을 나타내었으며 그 크기는 음극분극시에 비해 약간 적게 나타났다. 이러한 임피던스의 평가를 위해 Fig. 7의 등가회로를 사용하였으며 그 결과는 Table 5에 나타났다.

Fig. 6의 임피던스 스펙트럼이 전압에 의해 현저한 변화가 나타나지 않았듯이 Table 5에 나타난 파라미터들의 변화에서 뚜렷한 전압 의존성은 나타나지 않았다.

일반적으로 임피던스 스펙트럼의 전압 의존성에 영향을 주는 요인으로 다음의 두가지를 고려해야 한다. 첫째, Faraday 임피던스에 해당되는 전하이동 저항(charge transfer resistance)과 전압변화에 따라 전극경계면의

Table 5

Evaluated impedance parameter according to model B (Fig. 8) for a spectrum of graphite foil at anodic polarization in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple $25^\circ C$. Potentiostatic controlled potential E v.s Hg/Hg_2SO_4 in same electrolyte, mean deviation of phase angle $\Delta\phi$, time t since start of measurement (measure duration for one spectra : 13~15 min)

Spectra No.	t h	E mV	R_1 Ω	W_1 $\Omega s^{-1/2}$	C μF	p %	R_E Ω	$\Delta\phi$ $^\circ$
1	0.0	457	31.6	132	335	37.4	5.84	0.18
2	0.5	467	28.5	115	341	38.1	5.85	0.17
3	1.0	476	25.8	102	348	38.3	5.85	0.17
4	1.5	487	23.4	95	352	38.0	5.85	0.16
5	2.0	498	23.6	95	350	37.7	5.85	0.15
6	2.5	507	25.8	95	349	36.9	5.86	0.62
7	3.0	518	24.4	108	345	35.9	5.85	0.15
8	3.5	528	24.5	124	340	34.9	5.85	0.17
9	4.0	538	25.5	146	332	34.1	5.84	0.20
10	4.5	549	25.4	169	328	33.3	5.87	0.20
11	5.0	558	26.6	202	319	33.2	5.87	0.22

화학종의 농도변화가 나타나는 경우의 확산 임피던스(Warburg-임피던스)가 전압에 강하게 의존될 경우이며 이 경우에는 임피던스 스펙트럼의 전압 의존성이 나타난다.

두번째는 전극계면과 전해질내에서 field transport가 전압에 의존되지 않는 저항들을 통해 음법칙의 형태로 결정된다면 임피던스 스펙트럼의 전압 의존성은 아주 미약하거나 또는 나타나지 않는다. 이 경우 대부분 porous한 표면을 갖는 재료에서의 임피던스 스펙트럼은 이러한 field transport에 의해 크게 의존된다. 본 실험에 사용된 electrographite 재료와 graphite foil재료의 경우는 상경계의 큰 내부표면적을 포함하며 낮은 비율의 Faraday-임피던스와 큰 비율의 전압에 의존하지 않는 field transport가 상호작용하여 임피던스 스펙트럼의 전압 의존성이 뚜렷하게

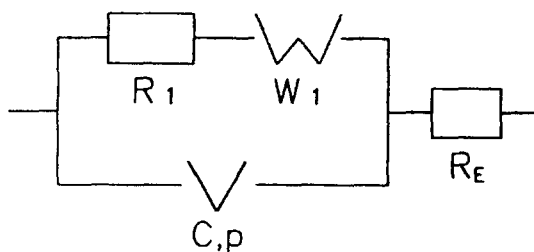


Fig. 8. Model B for evaluation of the spectra at graphite foil in 0.5 M K_2SO_4 with redox couple.

나타나지 않았다. 이와 반대로 전극의 상계면이 조밀한 탄소 및 인조흑연의 경우 이와 반대의 경향이 나타난 것으로 보고[15] 되었다. 또한 상경계가 조밀하지 않은 electrographite와 graphite foil의 두 재료에 대하여도 약간의 차이가 나타났다. 즉 graphite foil

의 경우 흑연의 C축이 거대 팽창 조직으로서 전극표면이 flexible하기 때문에 실제로 electrographite에 비해 더많은 양의 전해질이 전극표면과 접촉되는 것으로 나타났다. 특히 전극표면의 차이는 전극표면의 균질성을 의미하는 loss angle factor p 를 통하여 잘 나타났다.

4. 결 론

흑연재료 중에서 표면구조가 porous하며 비교적 조밀하지 않은 electrographite와 graphite foil의 전기화학적 특성을 변전위 전류 전압 곡선과 임피던스 스펙트로스코피를 이용하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 변전위 전류 전압 곡선에서 두 재료 모두 비교적 큰 표면 전류가 나타났으며 이것은 전극경계면에서 실제적으로 큰 비표면적과 이중층 capacitance의 하전전류가 크기 때문인 것으로 사려된다.

2) electrographite와 graphite foil상에서 나타나는 임피던스 스펙트럼은 분극증가에 의해 비교적 큰 변화는 나타나지 않았으며, 평가된 임피던스 파라미터의 경우 전압 의존성에 영향을 미치는 패러데이 임피던스의 변화는 그다지 현저하게 나타나지 않았다.

3) electrographite의 경우 계면으로의 흡착현상이 나타났으며, 특히 양극분극시 흡착의 현저한 증가로 인하여 확산에 의한 화학종의 농도저항 W_i 이 급격히 감소했다.

4) 두 흑연재료의 경우 전압 의존성이 현저하게 나타나지 않는 원인은 상경계의 큰 내부표면적으로 인하여 패러데이 임피던스보다는 field transport의 지배에 의존되기 때문이며, 두 재료 모두 porous하고 불균일한

표면조직으로 인하여 상경계의 불균일성을 나타내는 loss angle 함수인 p 가 비교적 높게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] F.v. Sturm, Nachr. Chem. Tech. Lab. 35 (1987) 915.
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, J.L. Spain, H.A. Goeldberg, Graphite Fibers and Filaments, (Springer-Verlag., New York, 1988) p. 287.
- [3] S.H. Anderson and D.D.L. Chung, Synthetic Metals 8 (1983) 343.
- [4] A. Robinson and R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, (Batterworths, 1970) p. 477.
- [5] R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [6] P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, (Interscience Publishers Inc., New York 1954) p. 119.
- [7] I. Hu, D.H. Karweik and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem. 188 (1985) 59.
- [8] F.J. Miller and H.E. Zittel, J. Electroanal. Chem. 7 (1964) 116.
- [9] R.M. Wightman, M.R. Deakin, P.M. Kovach, W.G. Kuhr and K.J. Stutts, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1578.
- [10] G. Milazzo, J. Electroanal. Chem. 7 (1964) 123.
- [11] H.E. Zittel and F.J. Miller, Anal. Chem. 37 (1965) 201.
- [12] R. Taylor, A.A. Humffray and J.

- Electroanal.Chem. 42 (1973) 347.
- [13] M.R. Deakin, K.J. Stutts, R.M. Wightman and J.Electroanal.Chem. 182 (1985) 113.
- [14] L. Dunsch and R. Naumann, Z. Chem. 14 (1974) 31.
- [15] H.J. Oh, J.H. Lee, Y.H. Lee and Y.S. Ko, J.K. Chemical Soc. 40 (1996) 308.
- [16] H. Goehr and Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 274.
- [17] K.S. Cole and R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341.
- [18] H. Goehr, H. - J. Oh and C. - A. Schiller, Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie 1994, GDCh-Monographie Band2 (1995) p. 341.
- [19] Z. Stoynov, Electrochim. Acta 35 (1990) 1493.
- [20] N. Mueller, Dissertation, (Erlangen-Nuernberg, 1980).
- [21] B.B. Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature, (Freeman, San Francisco 1982).