

## 황산 용액중의 분극시 나타나는 탄소전극들의 계면반응

오한준, 김인기, 이종호\*, 이영훈\*  
한서대학교 재료공학과, 서산, 352-820  
\*한서대학교 화학과, 서산, 352-820

### Study on the surface reactions of carbon and graphite electrodes in sulfuric acid solution

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 임피던스 스펙트럼을 이용하여 황산 용액에서 glassy carbon 과 인조흑연(PVDF 합성 흑연)의 전극표면에 cyclic 분극을 부하 하였을 경우 전극표면에서 나타나는 표면반응에 대하여 조사하였다. 두 재료 표면에서 산소의 산화 혹은 환원과 관련되거나 또는 탄소재료 표면에 화학흡착된 표면작용기(surface functional group)의 변화와 관련되는 것으로 생각되는 산화환원 피크가 potentio-dynamic곡선에서 나타났다. 이러한 전극 표면에서의 표면작용기의 산화환원은 glassy carbon과 PVDF합성 흑연의 임피던스 스펙트럼에도 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또 glassy carbon과 PVDF합성 흑연에서의 임피던스 파라미터는 분극부하에 의해 현저한 변화가 나타났다.

Abstract Electrode surface reaction on glassy carbon and synthesized graphite (PVDF mixed graphite) in sulfuric acid solution is investigated by impedance spectroscopy at cyclic polarization. The redox peak, which may be due to the change of chemical adsorped functional group on electrode surface or oxidation and reduction of oxygen, is represented on glassy carbon and graphite electrode in potentio-dynamic current curve. The oxidation and reduction of these surface functional group on glassy carbon and PVDF mixed graphite have a major affect on the impedance spectrum and Faraday impedance parameter at cyclic polarization.

## 1. 서 론

Glassy carbon은 산과 알칼리 용액에서 우수한 내식성을 갖고 있으며 특히 높은 내마모성과 양호한 전기전도성을 바탕으로 생체재료, 또는 전해유기합성을 위한 전극으로 많이 사용되어 왔으나 너무 높은 경도로 인하여 재료가공이 쉽지 않다는 단점이 있다. 또한 흑연재료는 전기화학에서 이용될 수 있는 내부조직의 변화와 전극으로 사용되고 있는 형태가 다양하게 존재하며, 비교적 높은 전기전도도와 여러 종류의 전해질에 대하여 내부식성이 우수하며 가격이 저렴하기 때문에 전극재료로서 가장 많이 사용되고 있는 재료이며, 특히 인조흑연은 여러 종류의 전해질에서의 우수한 내부식성과 여러가지 형태의 전극으로의 가공성이 극히 우수하기 때문에 여러가지 탄소전극의 대체 재료로서 가능성이 새롭게 시도되고 있는 재료이나, 이를 위한 여러가지 종류의 전해질과 전압에 의하여 전극계면에서 발생하는 다양한 표면반응 진행에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 따라서 이러한 인조흑연이 전극재료로서 다양한 분야에서 적절하게 활용하기 위해서는 전극계면의 표면특성 변화들에 대한 정확한 연구가 선행되어야 한다. 특히 이러한 탄소재료의 종류에 따른 다양한 계면구조의 형태는 전기화학적 kinetics에 큰 영향을 미치므로 전극재료의 정확한 특성을 파악하기 위해서는 이러한 변화에 대한 완전한 이해가 선행되어야 적절한 전극재료로서 사용할 수 있다. 따라서 본 연구는 전기분석등의 활용을 위한 새로운 인조흑연 전극재료의 적용을 위해 산성 전해질인 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액중에서 glassy carbon 및 인조흑연의 표면반응의 변화를 조사하였으며, 특히 분극부

하에 따른 정확한 전극계면의 반응변화를 관찰하기 위해 cyclic으로 분극을 부하하였으며, 이때 계면에서 일어나는 동적인 전기화학적 반응의 변화는 임피던스 스펙트로스코피를 통하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 전극재료 및 사용용액

본 실험에 사용된 탄소 또는 흑연 전극재료로는 불완전한 흑연 층간구조로 인해 산과 알칼리 용액에서 우수한 내식성을 갖는 glassy carbon 전극과, 흑연재에 fluor polymer가 결합체로서 첨가되고 균일하게 분포하여 표면에 기공이 존재하지 않는 인조흑연 (PVDF 혼합 흑연)을 이용하였으며, 이러한 인조흑연의 전극특성은 일반적으로 첨가 결합체에 의해 의존되는 경향이 있으며, 본 실험에 사용된 PVDF 합성 흑연은 우수한 열전도도와 전기전도도를 갖고 특히 가공성이 우수한 전극재료이다. 본 실험에 이용된 두 재료 모두 독일의 Sigris사에서 제조한 것을 사용하였으며, 중요한 기계적 특성은 Table 1에 나타냈다.

이 인조흑연은 직경 32 mm의 원판모양으로 제작하여 작업전극(working electrode)으로 사용하였고, 이 시편의 기하학적 표면적은 2 cm<sup>2</sup>이며 이것을 최종적으로 emery paper #1200까지 연마 탈지후 시편으로 사용하였다. 또한 탄소전극들의 분극에 의한 표면반응을 조사하기 위해 사용된 전해액으로는 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하였으며, potentiodynamic 전류-전압 곡선을 조사하기 위하여 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을

Table 1

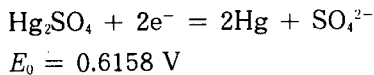
Physical and chemical properties of used glassy carbon and PVDF mixed graphite material for test electrodes

Material	Density (g/cm <sup>-3</sup> )	Elastic modules (k Nmm <sup>-2</sup> )	Bend strength (k Nmm <sup>-2</sup> )	Specific resistance (Ω μm)	Thermal conduction (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal expand coeff. (K <sup>-1</sup> (20~ 100°C))	Perme- ability (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Glassy -carbon	1.5	35	0.2	45	6	≈3.10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup>
PVDF mixed graphite	2.16		0.05	10	20	10 <sup>-6</sup>	

이용하였으며 사용된 전해액은 모두 탈이온수를 이용하여 전해액을 제조하였다. 이때 사용된 시약은 Merck 순도 수준의 것을 사용하였다. 또한 본 실험은 모두 25°C에서 실시되었다.

## 2.2. 기준전극

기준전극으로서 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전극을 이용하였으며 측정시의 확산 전위차를 방지하기 위하여 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전극에서 전기화학적 평형반응은



이며, 여기서 표준수소 전극전위에 대한 참조전극  $E_{II}(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4)$ 은 전해질의 활동도  $\alpha = c\gamma \pm$ 에 관한 Nernst식에 의존되며, 식 (1)과 같다[1].

$$E_{II(C)} = E_0 - RT/(zF) \ln(\gamma \pm c/\text{mol L}^{-1}) \quad (1)$$

(여기서  $c$ : 용액의 몰농도,  $\gamma \pm$ : 용액의 평균활동도 계수)

따라서 표준수소전극에 대한 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 기준전극의 전압은

$$0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4, \quad E_{II}(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 0.696 \text{ V}$$

$$0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4, \quad E_{II}(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 0.738 \text{ V}$$

가 된다. 이때 상대전극(counter electrode)으로는 표면적 9 cm<sup>2</sup>의 백금흑판을 이용했으며, 시험전에 진한 황산용액에서 세척한 후 사용하였다.

## 2.3. Potentiodynamic 전류-전압 곡선

0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 glassy carbon과 PVDF 합성흑연의 potentiodynamic 전류-전압 곡선을 조사했으며, 이를 위해 IM5d (Zahner-Elektrok, Kronach) 시험기를 이용하였으며, 전압의 주사속도는  $dU/dt = \pm 6 \text{ mV}_s^{-1}$ 이며 이때 작업전극의 기하학적 표면적은 2 cm<sup>2</sup>이었다.

2.4. 임피던스 측정

Potentiostat를 통하여 전극표면에 일정한 전압을 부하할 경우, 그 결과 전류 I가 발생된다. 이때 전압이 frequency  $f$  (angular frequency  $\omega = 2\pi f$ )의 sin 형태의 교류전압  $\tilde{U}(\omega)$ 으로 부하할 경우, 이 전압은 아래와 같은 식으로 ( $i^2 = -1$  포함) 표시할 수 있다.

$$\tilde{U}(\omega) = \hat{U} \exp(i\omega t) \tag{2}$$

여기서 진폭  $\hat{U}$ 이 아주 작을 경우는 유도되는 교류전류  $\tilde{I}(\omega)$ 도 sin 형태로 나타난다. 또한  $\tilde{U}(\omega)$ 와  $\tilde{I}(\omega)$  사이는 위상차  $\phi$ 가 생기기므로 아래식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\omega) &= \hat{I} \exp[i(\omega t - \phi)] \\ &= \hat{I} \exp(-i\phi) \exp(i\omega t) \end{aligned} \tag{3}$$

(2)와 (3)식에서 같은 주기함수  $\exp(i\omega t)$ 를 포함하므로 이 두 시그널  $\tilde{U}(\omega)$ ,  $\tilde{I}(\omega)$ 의 비를 유도할 수 있으며, 여기에서 나타나는 비 주기 복소수의 비를 임피던스라 한다.

$$Z = \tilde{U}(\omega)/\tilde{I}(\omega) = (\hat{U}/\hat{I}) \exp(i\phi) \tag{4}$$

위 식에서 나타나는 교류 전류저항의 특성은 임피던스량  $|Z| = \hat{U}/\hat{I}$ 와 위상차  $\exp(i\phi)$ 을 통해 결정된다. 이러한 임피던스 측정 결과가 신뢰성을 갖기 위해서는 아래의 세가지 조건들이 필수적으로 선행되어야 된다.

- 1) 준안정성(측정시 급격한 상태의 변화가 없어야 한다.)
- 2) 주기성(전압과 전류는 항상 sin형태이어야 한다)
- 3) 선형성(전류와 전압의 진폭은 항상 서로 비례되어야 한다.)

위 조건에서 주파수의 함수로서  $f_{\min} \leq f \leq f_{\max}$ 의 주파수 범위에서 측정된 임피던스의 곡선들을 impedance spectrum이라 한다. 이러한 임피던스는 항상 두 요소를 포함하며 이것은 실수부와 허수부, 즉

$$\begin{aligned} Z &= \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z), & \text{Re}(Z) &= |Z| \cos\phi \\ \text{Im}(Z) &= |Z| \sin\phi, \end{aligned} \tag{5}$$

또는 임피던스량과 위상차

$$\begin{aligned} Z &= |Z| \exp(i\phi), & |Z| &= \hat{U}/\hat{I} \\ \phi &= \arctan[\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)] \end{aligned} \tag{6}$$

을 포함한다.

여기서 실수부와 허수부의 로그를 취하면 intensity (진폭  $\hat{U}$ 와  $\hat{I}$ )뿐 아니라 위상차  $\phi$ 에 대한 정보를 얻을 수 있다.

자연 Logarithmus :  $\ln Z = \ln |Z| + i\phi$ .

상용 Logarithmus :  $\lg Z = \lg |Z| + i\phi \lg e$ . (7)

일반적으로 표현될 수 있는 임피던스 그래프로는 두가지 종류가 있으며, 첫째로 frequency의 로그함수( $\log f$ )에 대하여  $\lg |Z|$ 와  $\phi$ 의 변화를 나타낸 그래프로, 공통의  $\log f$ 축에 대하여 두 곡선의 변화  $\log |Z|/\log f$ 와  $\phi/\log f$ 를 나타낸 그래프를 "Bode-Diagram"이라 한다. 그리고 두번째는  $\text{Re}(Z)$ 에 대하여  $\text{Im}(Z)$ 의 변화를 나타낸 것으로,  $\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)$ 에 대한 그래프를 Nyquist-Diagram이라 한다. 따라서 본 연구에서는 각 주파수에 대한 측정값의 변화가 그래프에서 직접 나타나는 BODE-Diagram을 이용하여 임피던스 스펙트럼을 해석하고 전기화학적 파라미터와 거동에 대하여 조사했다.

## 2.5. Impedance spectrum의 측정

본 실험에는 탄소와 흑연전극재료를 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액중에서 각각 음극분극과 양극분극을 반복적으로 부하하고 이것들에 의한 전극에서 발생하는 계면반응의 변화를 알기 위하여, 임피던스 스펙트럼을 측정하고, 적절한 등가회로 모델을 이용하여 이들 전극재료의 임피던스 파라미터를 구한 후 이들 파라미터의 변화를 통하여 이들 탄소재료의 표면에서의 전기화학적 거동을 관찰하였다. 또한 본 실험에서 임피던스의 측정과 측정된 임피던스의 평가를 위하여 임피던스 측정기인 IM5d(Zahner·Elektrik, Kronach)를 이용하였으며, 본 실험에 사용된 주파수 범위는 10 mHz~100 kHz이며, 3전극계에서 모든 측정이 이루어졌다. 또한 임피던스 측정을 위해 부하된 전압은 약 15분간 일정하게 유지시킨 후 임피던스 측정조건이 만족되었을 때 모든 스펙트럼을 측정하였다. 이때 임피던스 스펙트럼의 측정 직전까지의 전극표면 반응에 의해 소모된 전하량(Fig. 6)과 임피던스 측정시 흐르는 전류량을 측정하였으며, 이를 통하여 임피던스 파라미터를 통한 표면의 변화와 전기화학적 거동을 자세히 조사할 수 있었다.

## 2.6. Impedance spectrum의 평가

탄소재료와 PVDF 혼합 흑연표면에서 발생하는 전기화학적 현상과 임피던스를 결정하는 계면반응 과정은 등가회로 모델을 이용하여 설명될 수 있다. 전극표면에서 일어나는 반응과 일치하는 적합한 등가회로 모델을 사용하여 임피던스의 주파수 의존성을 평가하여, 이것이 이상적인 모델일 경우 임피던스 엘리먼트를 적절한 수치로 조절하면 전극

에서 측정된 임피던스 스펙트럼과 평가에서 나타난 임피던스 스펙트럼은 일치하게 된다. 본 실험에서는 임피던스의 평가를 위해 H. Goehr가 개발한 프로그램[2,3]을 이용하였으며, 임피던스 스펙트럼의 평가시 사용된 임피던스 엘리먼트는 단순한 경우 resistance, capacitance, 그리고 Warburg-impedance[4-6] 등으로 나타낼 수 있으며, 이 엘리먼트들의 파라미터들로는 charge transfer 반응이나 전해질 또는 산화피막 등에 대한 저항을 나타내는  $R$ , 전기적 이중층의 하전 또는 흡착과정을 나타내는 capacitance  $C$ , charge transfer 반응에서 반응 참여물들의 확산을 나타내는 Warburg-임피던스  $W$ , 그리고 condenser로부터 일정한 phase angle의 편차를 갖는 loss capacitance  $C_p$  등으로 나타낼 수 있다.

## 2.7. 전극표면의 임피던스

전극표면에서 진행되는 계면과정 반응이 전압변화에 의하여 발생하는 전류의 변화속도에 영향을 미친다면, 균일한 전극에서의 임피던스는 간단한 경우는 세 가지로 나눌 수 있다. 즉 전극경계면에서 전압상승시 나타나는 계면변화는 전기적 이중층 양면에서 발생하는 과잉전하들의 변화와 밀접하게 관련되며, 전압에 의해 발생된 전류의 일부는 이중층의 하전에 사용되어 진다.

$$\tilde{I}_{(C)} = C_D \frac{\tilde{U}}{dt}$$

이러한 이중층은 파라데이전류( $\tilde{I}_D = \tilde{I}_{total} - \tilde{I}_{(C)}$ )에 의한 kinetic polarization impedance인 Faraday impedance  $Z_f$ 와 평형한 capacitance  $C_D$ 를 갖는 condenser처럼 작용한다. 또한 교류전압  $\tilde{U}$ 의 일부는 전해질의 내부

에서 저항  $R_E$ 로 감소되며 이것은 모든 전극 Impedance와 직렬로 연결된다. 이러한 전해질 저항  $R_E$ 에서 나타나는 전압차는 전해질 이중층 밖에 놓여지고 따라서 전기화학적 현상에는 영향을 미치지 않는다. 따라서 전압 변화를 통하여 전류의 변화속도에 영향을 받는 전극표면에서 진행되는 과정이 아주 간단한 경우일 때, 전극의 임피던스의 량과 전기적 등가회로는 세 가지로 나눌 수 있다.

- 1) Charge transfer 반응을 위한 Faraday 임피던스
- 2) 전기이중층 또는 표면산화층을 위한 capacity 임피던스
- 3) 전해질 저항

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 탄소전극의 Potentiodynamic 곡선

황산용액 중에서 glassy carbon 전극표면에서 측정된 potentiodynamic 전류-전압곡

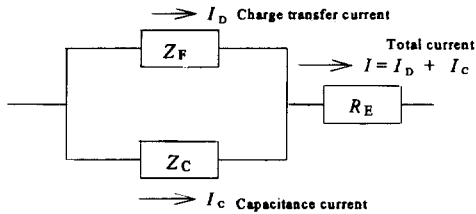


Fig. 1. Construction circuit of impedance of the electroe.  $Z_F$ , Faraday impedance ( $Z_F = R_D$ , Charge transfer resistance  $R_D$ , strongly dependant on the voltage);  $Z_C$ , capacity impedance ( $ZC = (i\omega C_{dl})^{-1}$ , Double layer capacitance  $C_{dl}$ , weakly dependent on the voltage);  $Z_E = R_E$  (Electrolyte resistance  $R_E$ , not dependent on the voltage).

선은 Fig. 2에 PVDF 혼합 흑연 전극표면에서 얻어진 곡선은 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 2의 glassy carbon의 전극 표면에서는 약 100 mV 전압범위에서 비교적 완만한 환원 피크 (reduction peak)가 나타났으며, 0.1 M  $H_2SO_4$  용액에서 보다 0.5 M  $H_2SO_4$  용액에서 산소와 수소 발생의 전압범위가 약간 넓게 나타났다. PVDF 혼합 흑연 전극표면에서 얻어진 potentiodynamic 전류-전압곡선의 경우, 0.1 M  $H_2SO_4$  용액에서의 PVDF 합성 흑연의 전류-전압 곡선에서는 평형전압으로부터 전압이 하강할 때 0 mV 부근에서 평평한 환원피크가 나타났으며, 전압이 다시 상승할 경우 700 mV와 800 mV 근처에서 아주 작은 두 개의 산화 피크가 나타났다. 계속하여 양극 부하후 전압이 하강할 때 원래 있던 약한 환원 피크가 양극방향으로 약간 이동되어 나타났다.

0.5 M  $H_2SO_4$  용액중에서 PVDF 합성 흑연의 potentiodynamic 전류-전압 곡선의 경우는, 음극부하후 전압상승시 두 개의 산화 피크가 나타나며 그 중 큰 피크는 770 mV

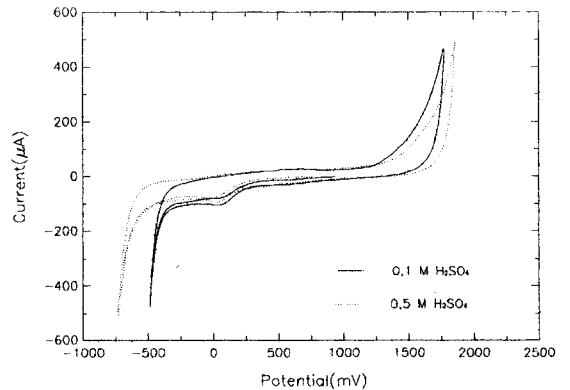


Fig. 2. Potentiodynamic current-potential curve on glassy carbon in 0.1 M and 0.5 M  $H_2SO_4$  solution (scan rate  $dU/dt = 6 \text{ mVs}^{-1}$ ).

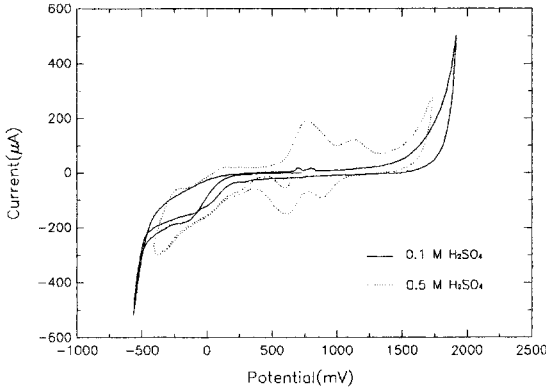


Fig. 3. Potentiodynamic current-potential curve on PVDF in 0.1 M and 0.5 M  $H_2SO_4$  solution (scan rate  $dU/dt = 6 \text{ mVs}^{-1}$ ).

에서 작은 피크는 1,015 mV에서 나타났다. 이러한 피크는 양극부하 후 전압하강시에 870 mV와 600 mV 근처에서 생기는 환원피크와 관련이 된다. 이러한 양극과 음극시 나타나는 피크들은 전극의 표면산화물 변화와 관련이 있는 것으로 생각되며 이것들은 전압이 음극방향으로 진행할 경우 다시 환원되어진다. 이러한 표면 산화물들의 변화는 수용성 전해질에서의 탄소 혹은 흑연전극의 특성에 영향을 미치며 전기화학적 거동의 변화를 유발시킨다. 이러한 흑연전극 표면에서 전극특성에 영향을 미치는 표면산화물에 대해서는 K. Kinoshita, R.E. Panzer 그리고 P.J. Elving[7-10]에 의해 보고된 바 있다. 특히 흑연이나 탄소 재료의 경우 이러한 산화환원 피크(redox peak)들은 산소의 산화 혹은 환원과 관련되거나 또는 재료 표면에 화학흡착된 표면작용기의 변화와 관련있는 것으로서, F. Blurton[11-16]등의 연구에 의하면 흑연의 표면조직에서 hydroquinone 또는 quinone계의 산화 환원과 밀접한 관련이 있다고 하였다. Fig. 3의 potentiodynamic 곡선에서 나타나는 이러한 peak는 0.5 M  $H_2SO_4$  용

액의 경우가 0.1 M  $H_2SO_4$  용액중의 경우에 비해 현저하게 나타났다. 이러한 표면 작용기의 산화환원은 이후의 glassy carbon과 PVDF 합성 흑연 계면의 impedance spectrum 에도 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다.

### 3.2. Glassy carbon의 계면반응

임피던스 측정을 위한 일반적으로 glassy carbon과 흑연재료의 경우는 재료의 표면특성, 즉 표면의 구조와 표면작용기(surface functional group)의 표면존재 여부에 크게 의존되며 다른 재료들에 비해 다소 복잡한 거동들이 나타난다. 이러한 glassy carbon과 인조흑연 계면의 변화를 관찰하기 위해 25°C 산성용액(0.1 M  $H_2SO_4$  용액)에서 cyclic 분극부하를 통하여 전압의 변화에 대한 임피던스를 측정하였다. 처음에 평형전압 범위에서 점차로 전압을 하강시키면서 음극분극에 따른 임피던스의 변화를 조사한 후 다시 전압을 상승시키면서 양극분극에 따른 임피던스의 변화를 측정하였고 그 후 다시 평형전압으로의 전압하강을 통하여 양극분극의 감소에 따른 변화를 조사하였다.

#### 3.2.1. 음극분극시 나타나는 glassy carbon의 계면반응

Fig. 4 (a)는 전압 840 mV에서 40 mV 범위의 음극분극을 부하하는 동안 나타나는 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것으로, 낮은 주파수 영역에서 평형전위 근처(곡선 1)에서 위상차 곡선이 편평하게 나타났으나 음극분극이 진행됨에 따라 위상차의 변화가 현저하게 나타났으며, 임피던스 곡선의 경우 전압이 내려갈수록 저주파에서 임피던스는 약간 감소되는 경향으로 나타났다.

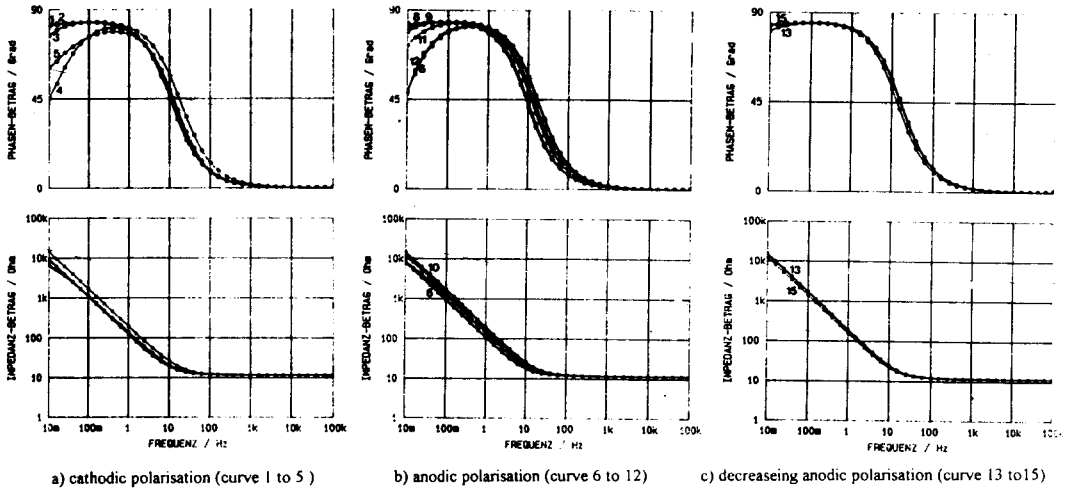


Fig. 4. Measured impedance spectrum on glassy carbon in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> during cyclic polarization simulated data in Table 2).

이러한 음극분극시 glassy carbon에서 측정된 임피던스는 Fig. 5 (a)의 등가회로 모델을 통해 평가되었다. 이 Fig. 5 (a)의 등가회로 모델은 Fig. 1의 등가회로와 비교해 보면 Faraday 임피던스로서 저항 R<sub>1</sub>과 Warburg-임피던스 W<sub>1</sub>이 직렬로 연결되어 있는 회로와, Warburg-임피던스 W<sub>2</sub>와 직렬로 연결된 capacitance C<sub>1</sub>의 회로가 서로 평행으로 연결된 형태로 구성되어 있다. 이 등가회로에서 R<sub>1</sub>은 전극표면에서의 charge transfer 저항으로서 음(Ohm)저항으로 표시되었으며 이것은 charge transfer 과전압 η<sub>D</sub>에 의한 differential 저항으로 정의되며 아래와 같이 표현된다.

$$R_D(\eta_D) = \frac{\partial \eta_D}{\partial I_D} \quad (8)$$

또한 Warburg-임피던스 W는 확산을 통한 반응 참여물의 transport의 저항을 의미하며 아래의 형태로 나타난다.

$$Z_W = W(i\omega)^{-1/2} = W(2\omega)^{-1/2}(1 - i) \quad (9)$$

$\tan\phi = \text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)$ 에서  $\text{Im}(Z_W) = -\text{Re}(Z_W)$ 이므로,  $\tan\phi = -1$ 이고 phase angle은 일정하고,  $\phi = -\pi/4 = -45^\circ$ 로 된다. 여기서 Warburg-파라미터 W는 분극을 통하여 변하는 인자에 의존되며, I<sub>D</sub>는 전하이동 전류, 비

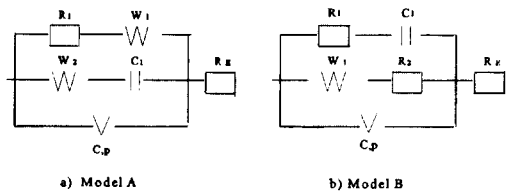


Fig. 5. Equivalent circuit model for simulation of measured impedance spectrum on glassy carbon and VDF graphite electrode during cyclic cathodic and anodic polarization in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte model A for glassy carbon, model B for PVDF graphite).



화학양론적 계수  $\nu$ , 부분반응차수  $\rho$ , 전극면적  $A$ , 확산계수  $D$ 를 가지고 표현될 수 있다.

$$W = \frac{|\nu| \rho RT}{z^2 F^2 c_{s=0} D^{1/2} A} a,$$

$$a = \frac{|I_b^*|}{\alpha I_{Da} + |I_{Dc}|} \quad (10)$$

또한 capacitance 임피던스는  $Z_c = (i\omega C)^{-1}$ 으로 나타나며 이렇게 구성된 Faraday 임피던스와  $C, p$ 를 갖는 loss capacitance가 병렬로 연결되어 있으며, 이것과 전해질저항인  $R_L$ 가 직렬로 연결되어 있다. 이러한 모델을

가지고 평가된 파라미터들은 Table 2에 나타났다.

음극분극이 840 mV에서 40 mV로 증가함에 따라 charge transfer 저항  $R_1$ 은 330 k $\Omega$ 에서 약 8 k $\Omega$ 으로 감소하였다. 이  $R_1$ 과 직렬로 연결된 Warburg-impedance는 250 mV 이하의 전압에서 나타나기 시작하며 이 파라미터  $W_1$ 는 40 mV까지 증가한다. 또한 loss factor  $p$ 는 50 % 상승한다. 이때 다른 나머지 파라미터들은 변화에 대한 의미를 크게 나타내지는 않는다. 또한 분극전위부하시 부터 임피던스 측정시까지 전극표면에서 계면

Table 2

Evaluated impedance parameter according to model A (Fig. 5) for a spectrum of glassy carbon at cyclic polarization in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C. Potentiostatic controlled potential  $U$  v.s Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in same electrolyte, current  $I$  at start measurement of the spectrum, 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	$U$ mV	$I$ $\mu$ A	$R_1$ k $\Omega$	$W_1$ $\Omega$ s <sup>-1/2</sup>	$W_2$ $\Omega$ s <sup>-1/2</sup>	$C_1$ $\mu$ F	$C$ $\mu$ F	$p$ %	$R_E$ $\Omega$	$\Delta\phi$ °
1	0.0	838	0.17	328.0	-	55.1	389	228	9.93	11.5	0.08
2	0.5	637	0.03	317.0	-	29.5	722	264	11.4	11.5	0.07
3	1.0	438	- 1.36	65.5	-	19.6	837	258	10.8	11.5	0.05
4	1.5	239	- 9.13	7.4	588	17.6	787	210	11.7	11.6	0.07
5	2.0	38	-15.10	9.4	2180	10.5	594	200	15.2	11.6	0.11
6	2.5	238	- 6.32	13.7	-	20.4	745	205	11.4	11.4	0.22
7	3.0	438	- 1.11	80.1	-	19.9	935	268	10.4	11.5	0.05
8	3.5	638	- 0.07	310.0	-	18.1	974	273	11.9	11.5	0.10
9	4.0	837	0.31	269.0	-	29.4	635	175	11.7	11.5	0.08
10	4.5	1037	0.51	195.0	-	33.8	542	137	11.8	11.5	0.08
11	5.0	1237	1.04	66.1	-	33.7	525	136	11.6	11.5	0.06
12	5.5	1437	4.04	18.8	-	23.8	597	85	15.5	11.5	0.14
13	6.0	1237	0.33	265.0	-	23.3	727	29	21.0	11.4	0.06
14	6.5	1037	0.33	-	-	21.9	763	30	21.3	11.4	0.06
15	7.0	837	0.30	-	-	19.6	894	35	21.8	11.4	0.10

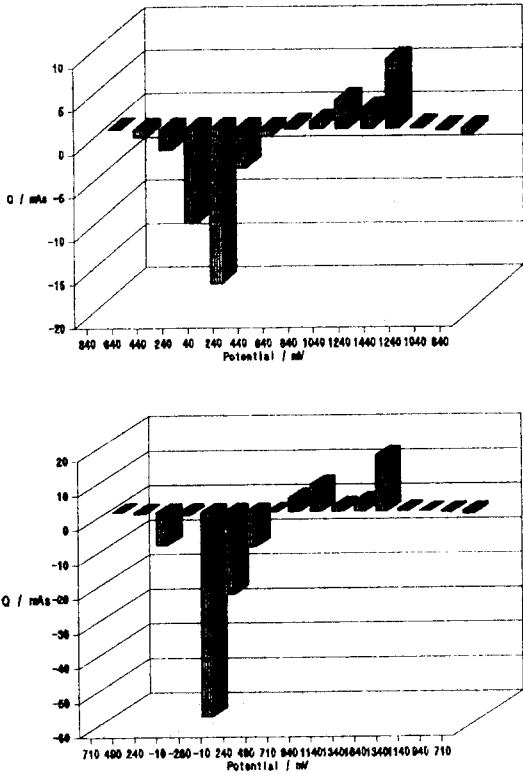


Fig. 6. The passed electrical charge during anodic polarization for measurement of impedance spectra.

반응을 위해 소모된 전하량은 Fig. 6 (a)에서 나타냈다.

음극전류는 450 mV이하의 전압에서 흐르기 시작하며 40 mV의 경우 약 15  $\mu$ A에 도달한다. 음극분극시 측정된 전하 -200 mV 전압에서 현저한 변화가 나타나며 40 mV의 경우 소모된 전하는  $q = -18$  mAs이다. 음극분극  $R_1$ 의 감소가 의미하는 것처럼 전극표면에 생성되어 있던 표면 작용기의 passive 피막층이 음극분극의 증가와 더불어 용해되기 시작되며, 이때 loss factor  $p$ 의 증가는 피막의 용해와 더불어 표면이 점점 불균일하게 되어가는 것을 의미한다. 즉 이 파라미터  $p$

는 이상적인 capacitor로부터 거동 편차를 포함하는 전기적 이중층 용량에서 유도되며, 이러한 loss capacity[17-20]의 임피던스는 capacitance  $C_1$ 와 loss angle  $\alpha = p \ 90^\circ$ 의 두 파라미터에 의존되며 아래의 관계식으로 표현된다.

$$Z_1 = (i2\pi fC_1)^{-1}(if/f_0)^p \quad (11)$$

이 식은 임의로 선택된(본 실험에서는  $f_0 = 1$  kHz) 천이 주파수  $f_0$ 를 포함하며, 임의의 측정 주파수가  $f = f_0$ 일 경우의 loss capacitance는 loss angle을 전혀 포함하지 않는 이상적인 capacitance와 정확히 일치된다.

### 3.2.2. 양극분극시 나타나는 glassy carbon의 계면변화

음극분극후 계속적으로 1440 mV까지 단계적으로 양극분극을 부하하고 이 경우 측정된 임피던스 spectrum을 Fig. 4 (b)에 나타냈다. 이 Fig. 4 (b)에서 spectra 6에서 9사이의 측정전압은 Fig. 4 (a)의 spectra 4-1의 측정전압과 반대의 방향으로 일치된다. 전압 240 mV의 경우인 spectra 4와 6은 매우 비슷한 경향을 나타낸다. 전압 238 mV의 spectra 6과 전압 438 mV의 spectra 7의 경우는 계속해서 음극전하가 각각 -4.4 mAs와 -0.8 mAs로 흐르고 있으며, 이것은 전압 239 mV의 spectra 4와 전압 438 mV의 spectra 3일 경우의 음극 전하 -10.8 mAs와 -2.1 mAs와 비교해 약 반의 크기를 나타낸다. 이것은 환원되어지는 표면층이 계속해서 용해되기 때문이며, 이때 계속해서 수소는 발생되고 있음을 관찰할 수 있다.

또한 전압 상승과 더불어 charge transfer 저항  $R_1$ 은 다시 증가한다. 이 현상은 Butler-Volmer[21-23]식을 통하여 설명될 수

있다. 즉 계면에서 일어나는 반응 중 주로 charge transfer 반응이 속도결정 반응일 경우, 만약 charge transfer 전류  $I_0$ 가 Butler-volmer식을 통한 charge transfer 과전압  $\eta_0$ 으로 주어진다면 아래와 같이 표현된다.

$$I_0 = I_0 [\exp(\alpha zF/RT\eta_0) - \exp(-(1-\alpha)zF/RT\eta_0)] \quad (12)$$

여기서  $\alpha$ 는 charge transfer factor,  $z$ 는 전하가,  $F$ 는 Faraday 상수이다. 그런데 임피던스 측정시에 부하되는 전압은 정전압과 교류전압,  $\eta_0 = \bar{\eta}_0 + \tilde{\eta}_0$ 으로 구성되므로, 이것에 의해 유도되는 전류는  $I_0 = \bar{I}_0 + \tilde{I}_0$ 으로서 아래 식으로 표현된다.

$$I_0 = \bar{I}_0 + [\alpha \bar{I}_0 + I_0 \exp(-(1-\alpha)zF/RT\bar{\eta}_0)] zF/RT\bar{\eta}_0 \quad (13)$$

Charge transfer 저항은  $\eta_0$ 에 의한 저항으로 정의되므로

$$Z_0 = \frac{\tilde{\eta}_0}{\tilde{I}_0} \quad (14)$$

평형근방에서 ( $\eta_0 \approx 0$ )에서는

$$Z_0 = RT(zF)^{-1} I_0^{-1} \quad (15)$$

임의의 transfer 과전압의 경우는 아래와 같이 된다

$$\eta_0 \gg RT(zF)^{-1} \text{일 경우} \\ Z_0 = RT(zF)^{-1} [\alpha I_0 \exp(\alpha z \eta_0 F/RT)]^{-1} \quad (16)$$

$\eta_0 \gg RT(zF)^{-1}$ 일 경우

$$Z_0 = RT(zF)^{-1} [(1-\alpha) I_0 \exp((1-\alpha)z\eta_0 F/RT)]^{-1} \quad (17)$$

여기서 식 (15), (16), (17) 모두 주파수에 의존하지 않는 실수부로 나타나며 이때 charge transfer 임피던스  $Z_0$ 는 charge transfer 저항이라고 하는 음저항의 형태인  $R_0$ 로 나타낼 수 있으며 이 저항이 본실험 결과 Table 2에서  $R_1$ 으로 표시되었다. 따라서 Table 2에서 나타난 실험 결과에서 과전압과  $R_1$ 의 관계는 식 (15), (16), (17)을 통하여 예상되듯이, 음극분극 상태에서 과전압이 적어 질수록 음극전류가 적게 흐르고 이에 대하여 charge transfer 저항인  $R_1$ 값이 점차 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 2의 처음에 나타나는 값은 이 전압범위에서 anodic에 의한 표면형성은 불가능 하지만 상당히 높은 값으로 상승되며, 640 mV 이상으로 상승된 양극분극의 경우 charge transfer 저항  $R_1$ 은 310 k $\Omega$ 에서 1440 mV 전압에서 19 k $\Omega$ 로 감소한다. 이때 loss capacitance  $C$ 는 640 mV일 경우 270  $\mu$ F에서 1440 mV의 85  $\mu$ F까지 감소하며, 동시에 loss factor  $p$ 는 높은 상승을 나타낸다. 이것은 양극분극의 증가와 더불어 표면의 거칠음 현상이 진행되는 것을 나타낸다.

### 3.2.3. 양극분극의 감소시 glassy carbon 계면의 변화

전압 1440 mV까지 양극분극 후 점차로 낮은 양극 분극을 통하여 평형 전압 범위인 837 mV로 환원되는 과정에서 측정된 임피던스 스펙트럼을 Fig. 4 (c)에 나타냈다. 이때 임피던스 스펙트럼의 현저한 변화는 생기지 않았다. 또한 1440 mV의 양극분극 이후 전압의 하강에 따른 전류의 변화는 비교적 적은 전류만이 계속하여 흐르며, 이때 두드러

진 화학적 변화는 생기지 않는다. 그러나 이 경우 평가된 임피던스 파라미터들의 변화는 charge transfer 저항  $R_1$ 의 경우 현저한 상승을 나타내며 전압이 1040 mV에 도달되었을 경우 Faraday-impedance의 엘리먼트들이 영향을 미치지 못할 정도로 높은 값이 된다. 즉 이때의 glassy carbon은 “passive” 되었다는 것을 알 수 있다.

### 3.3. PVDF 합성 흑연의 계면반응

#### 3.3.1. 음극분극시 PVDF 합성 흑연의 계면반응

0.1 M  $H_2SO_4$  용액에서 합성 graphite의 전기화학적 표면거동을 조사하기 위하여 정전위 전압 710 mV에서부터 -260 mV까지 단계적으로 음극분극을 부하하면서 임피던스 스펙트럼을 측정하고 이를 통하여 전극표면의 거동을 조사 하였다. 이때 임피던스 스펙트럼시 계면반응에 의해 소모된 전하량은 Fig. 6 (b)에 나타내었으며 측정된 임피던스

스펙트럼은 Fig. 7 (a)에 나타내었다.

Fig. 7 (a)에서 임피던스 스펙트럼들은 음극분극에 따라 복잡하게 변화하였다. 이러한 임피던스의 평가를 위해 Fig. 5 (b)의 등가회로 모델이 사용되었다. 여기서 나타난 등가 모델은 Fig. 1의 등가회로에 해당되는 Faraday 임피던스로서 여러 파라미터들로 구성되어 있다. 즉 charge transfer 반응저항  $R_1$  과 반응 화학종들의 흡착현상에 대한 파라미터인  $C_1$ 의 직렬연결과, 반응참가화학종들의 확산 저항인 Warburg-임피던스  $W_1$ 과 표면 피막 생성과 관련된  $R_2$ 의 직렬연결이 서로 평형하게 구성되어 있다. 이렇게 구성된 Faraday-임피던스와 loss capacitance인  $C_p$ 가 평형하게 연결되어 전해액의 저항을 의미하는가 연결되어 있다.

이러한 등가회로로 평가된 임피던스 파라미터들의 변화는 Table 3에 나타냈다. 이 Table 3에서, 전압범위 710 mV에서 490 mV 사이의 구간에서 저항  $R_1$  이온은 15 k $\Omega$ 에서 18 k $\Omega$ 으로 증가했고, capacitance  $C_1$ 은 260  $\mu F$

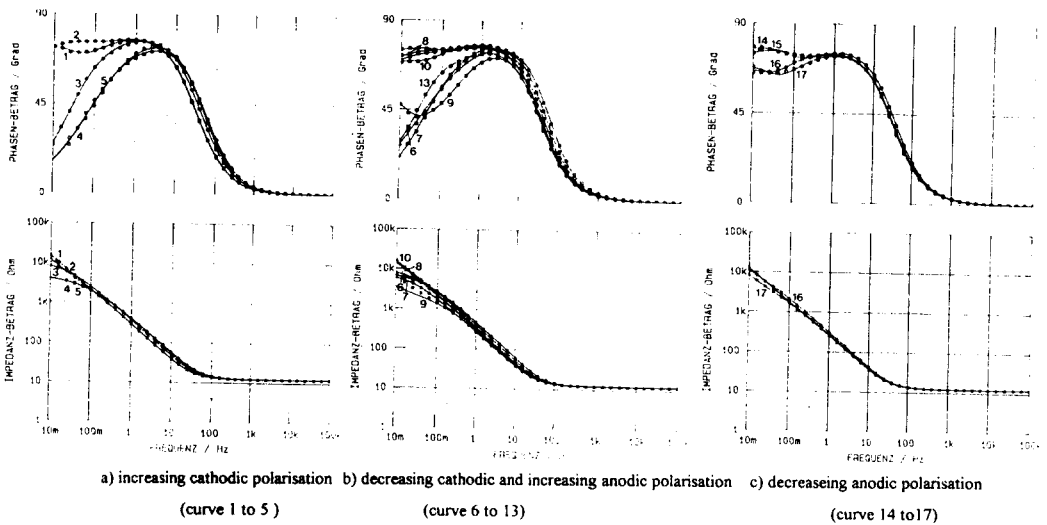


Fig. 7. Measured impedance spectrum on PVDF mixed graphite in 0.1 M  $H_2SO_4$  during cyclic polarization simulated data in Table 2).

에서 67  $\mu\text{F}$ 으로 감소했다. 계속해서 음극분극이 -261 mV까지 증가함에 따라 capacitance  $C_1$ 은 소멸되고 charge transfer 저항  $R_1$ 은 다시 5.3 k $\Omega$ 으로 감소했다.

또한 다른 파라미터의 경우, 전압이 710 mV에서 -261 mV의 범위로 음극분극이 증가될수록 Warburg-Parameter  $W_1$ 은 13 k $\Omega\text{s}^{-1/2}$ 에서 3.9 k $\Omega\text{s}^{-1/2}$ 으로, loss capacitance  $C$ 는 291  $\mu\text{F}$ 에서 189  $\mu\text{F}$ 으로 감소했다.

3.3.2. 양극분극시 PVDF 인조흑연의 계면반응 정전위범위에서 -9 mV까지 음극분극을 부하한 후 1640 mV까지 전압을 단계적으로 높여가면서 양극분극에 의한 PVDF 인조흑연 표면에서의 임피던스 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 Fig. 7 (b)에 나타냈다. 여기서 임피던스 스펙트럼의 변화는 -9 mV에서 1640 mV로 전압이 높아갈 경우 (Fig. 7 (b)) 다소 복잡해진다. 또한 음극분극이 감소하는

Table 3

Evaluated impedance parameter according to model B (Fig. 5) for a spectrum of PVDF mixed graphite at cyclic polarization in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 25°C. Potentiostatic controlled potential  $U$  vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  in same electrolyte, current  $I$  at start measurement of the spectrum, 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	$U$ mV	$I$ $\mu\text{A}$	$R_1$ k $\Omega$	$C_1$ $\mu\text{F}$	$W_1$ k $\Omega\text{s}^{-1/2}$	$R_2$ $\Omega$	$C$ $\mu\text{F}$	$p$ %	$R_E$ $\Omega$	$\Delta\phi$ °
1	0.0	710	0.23	14.90	260	13.0	-	291	8.82	12.2	0.14
2	0.5	490	-0.48	18.20	67	14.7	-	287	8.67	12.1	0.06
3	1.0	240	-7.65	10.90	-	10.6	-	237	7.88	12.1	0.26
4	1.5	-10	-36.90	5.14	-	3.7	-	225	4.39	12.2	0.52
5	2.0	-260	-51.40	5.26	-	3.9	-	189	6.95	12.1	0.47
6	2.5	-10	-26.50	13.60	-	4.7	-	200	4.43	12.1	0.54
7	3.0	240	-10.90	8.94	-	6.7	-	233	5.66	12.1	0.22
8	3.5	490	-0.25	33.40	43	12.4	4.63	279	9.13	12.0	0.11
9	4.0	710	1.00	7.30	1910	1.3	1.42	287	9.27	12.4	0.22
10	4.5	940	0.78	43.70	136	11.3	4.88	249	8.58	12.0	0.12
11	5.0	1140	0.85	15.10	99	18.4	2.01	262	9.34	12.0	0.09
12	5.5	1340	1.67	16.70	56	10.1	5.48	269	9.72	12.0	0.25
13	6.0	1640	11.90	6.10	108	0.3	6.07	293	10.50	12.0	0.37
14	6.5	1340	0.93	7.20	136	19.4	16.40	274	11.30	11.9	0.20
15	7.0	1140	0.40	7.40	182	34.0	5.52	260	11.50	11.9	0.22
16	7.5	940	0.24	30.40	266	8.1	1.93	249	9.88	11.9	0.27
17	8.0	710	-0.02	12.00	437	6.3	1.32	296	10.30	12.0	0.32

경우의 spectrum과 양극분극이 증가하는 경우의 spectrum 사이에 차이점이 나타난다. 음극분극이 감소되는 경우의 spectra 9부터 6의 경우는 같은 전압의 증가하는 음극분극시의 spectra 1부터 4의 경우와 유사하다. 그러나 spectra 9의 phase의 최소값은 spectra 1의 경우에 비해 아주 낮고 양극전류도 상대적으로 많이 흘렀다. 양극분극이 증가됨에 따라 phase 곡선은 점차로 완만해지며 1640 mV의 경우 전류의 흐름은 약 10배에 가까운 증가를 나타낸다. 이것은 산소(O<sub>2</sub>)의 발생을 의미한다. 여기서 charge transfer 저항은 현저하게 감소를 하고 phase곡선은 종모양의 형태로 다시 변했다.

전압 710 mV (spectra 9)의 양극분극시  $R_1$ 과  $R_2$ 는 현저하게 감소하고 capacitance  $C_1$ 는 490 mV의 43  $\mu$ F에서 710 mV의 1.9 mF로 증가했다. 이때  $C_1$  값의 상승은 흡착에 의한 것으로, 이것은 Fig. 3의 potentiodynamic 곡선에서 750 mV 범위에서 생기는 작은 두개의 전류 peak의 현상과 일치된다. 즉 전극표면에 화학흡착 현상이 발생되므로 비교적 큰 전류가 흐르며 그 결과 charge transfer 저항  $R_1$ 이 감소되며 흡착현상에 의해 전극 계면에서 반응에 참여하는 화학종의 농도저항을 의미하는 Warburg 임피던스  $W_1$ 이 감소된다. 양극분극이 상승함에 따라 loss capacitance  $C$ 는 현저한 변화가 없으며 loss factor도 10 % 정도로 유지되고 있으나 이 수치는 음극분극시에 비해 약 50 % 정도 상승된 값이다. 아마 이것은 graphite의 표면에 표면작용기의 화학흡착과 관련이 있는 것으로 사료된다. 이같이 산성용액 중에서 양극분극되었을 경우 graphite 표면에서 생성되는 표면작용기에 대하여는 Nakahara[10]등에 의해 연구되었으며 흑연의 표면조직과 밀접한 관계가 있다고 하였다. 즉 흑연전극의 전

극표면이 basal 방향으로 수용액과 접촉되어 있으면 양극분극에 의해 카르복실계의 표면 작용기가 생성되며, edge 방향의 경우는 hydroxyl group들이 생성된다고 보고하였다.

### 3.3.3. 양극분극 감소에 의한 PVDF 인조흑연 계면의 반응

전압범위 1340 mV와 710 mV 사이에서 양극분극이 감소될 때 측정된 spectrum은 Fig. 7 (c)에 나타났다. Phase 곡선에서 capacitance의 영향은 양극분극이 감소할수록 (spectra 16, 17) 낮은 주파수 영역에서 강하게 나타나나, 임피던스량의 변화는 현저하게 변하지 않았다. 이때의 spectrum은 양극분극이 감소됨에 따라 전압 1340 mV의 spectra 14의 경우 capacitance  $C_1$ 은 136  $\mu$ F에서 전압 710 mV의 spectra 17의 경우 437  $\mu$ F으로 증가하는 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 glassy carbon과 PVDF 합성 흑연의 경우 potentiodynamic 곡선에서 산소의 산화 혹은 환원과 관련되거나 또는 탄소재료 표면에 화학흡착된 표면작용기의 변화와 관련되는 것으로 사려되는 산화환원 피크가 모두 나타났다. 이러한 피크는 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서의 경우가 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우에 비해 현저하게 나타났다. 이러한 표면 작용기들의 산화환원은 glassy carbon과 PVDF 합성 흑연의 임피던스 스펙트럼에도 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다. 산성 전해액에서 전극표면의 전기화학적 거동은 glassy carbon의 경우 음극분극의 경우 약 100 mV의 전압범위에서 charge transfer 저항이 현저하게 감소했으며, Warburg-Im-

pedance가 나타났다. 또한 PVDF합성 graphite의 경우 약 700 mV의 전압에서 화학 흡착 현상의 발생에 의해 charge transfer 저항이 감소하고 흡착 capacitance가 상승했다. 또 glassy carbon과 PVDF혼성 graphite에서 전압변화에 의하여 표면작용기의 변화와 흡착현상이 나타나며, 이 현상에 의해 임피던스 파라미터의 현저한 변화가 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, (Batterworths, 1970) p. 477.
- [ 2 ] H. Goehr and W. Meissner, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 93 (1974) 217.
- [ 3 ] H. Goehr, J. Schaller and C.-A. Schiller, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1961.
- [ 4 ] E. Warburg, *Ann. Phys.* 6 (1901) 125.
- [ 5 ] F. Krueger, *Z. Phys. Chem.* 45 (1903) 1.
- [ 6 ] D.C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.* 12 (1952) 370C.
- [ 7 ] K. Kinoshita, *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, (John Wiley & Sons, 1988) p.86.
- [ 8 ] R.E. Panzer and P.J. Elving, *Electrochim. Acta.* 20 (1975) 635.
- [ 9 ] L.J. Kepley and A.J. Bard, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1459.
- [10] M. Nakahara, Y. Nakahara and G. Katagiri, *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 861.
- [11] K.F. Blurton, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 869.
- [12] D. Laser and M. Ariel, *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 291.
- [13] B.D. Epstein, E. Dalle-Moll and J. S. Mattson, *Carbon* 9 (1971) 609.
- [14] R.E. Panzer and P.J. Elving, *Electrochim. Acta.* 20 (1975) 635.
- [15] J.F. Evans and T. Kuwana, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1632.
- [16] K. Ohkita and N. Tubokawa, *Carbon* 10 (1972) 631.
- [17] H.J. Oh, J.H. Lee, Y.H. Lee and Y.S. Ko, *J. Kor. Chem. Soc.* 40 (1996) 308.
- [18] H. Goehr, H.-J. Oh and C.-A. Schiller, *GDCh-Monographie Band2* (1995) 341.
- [19] K.S. Cole and R.H. Cole. *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341.
- [20] H. Goehr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 274.
- [21] J.A. Butler, *Trans. Faraday Soc.* 19 (1924) 729 and 28 (1932) 379.
- [22] T. Erdey-Gruz and M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* 150A (1930) 203.
- [23] H. Gerischer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 54 (1950) 362.