

탄소전극의 표면조직과 전극특성

오한준 · 김인기 · 지충수*

한서대학교 재료공학과
*국민대학교 금속재료공학부

Surface Structures and Electrode Characteristics of Carbon Electrodes

Han-Jun Oh, In-Ki Kim and Choong-Soo Chi*

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

*School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

(1997년 6월 11일 받음, 1997년 9월 30일 최종수정본 받음)

초 록 중성과 산성의 전해질내에서 여러 탄소전극의 전기화학적 특성과 전극재료의 중요함수인 이중층 축전용량에 대하여 조사 하였다. 이를 위해 임피던스 스펙트로스코피를 이용하였으며, 0.5M K_2SO_4 용액과 0.1M H_2SO_4 용액내에서 electrographite와 박판상 흑연의 경우 이중층 축전용량은 다른 두 전극재료에 비하여 높게 나타났으며, 0.1M H_2SO_4 용액에서 탄소재료의 전하이동저항 R_1 은 유리상 탄소와 PVDF graphite의 경우 140 k Ω 과 31.9k Ω 로 나타났으며 electrographite와 박판상 흑연의 경우 2.0k Ω 과 5.7k Ω 의 적은 값을 나타냈다. 이는 재료의 표면이나 내부의 기공에 의해 생기는 커다란 비 표면적 때문이며, 이것에 의해 재료의 상 경계에서 측정된 임피던스량은 저주파영역에서 낮게 나타났다. 특히 electrographite는 전극계면에서 흡착의 영향이 현저하게 나타났으며, 4종류 전극재료의 전기화학적 특성과 이중층 축전용량은 전극표면 조직에 의해 차이가 나타났다.

Abstract The electrochemical behaviors and double layer capacitance on various carbon materials have been investigated by impedance spectroscopy in neutral and acid solution. The double layer capacitance of the electrographite and graphite foil in 0.5M K_2SO_4 , and 0.1M H_2SO_4 solution is relative higher than those of the glassy carbon and PVDF graphite, while case of the charge transfer resistance of electrographite and graphite foil is lower compared to the glassy carbon and PVDF graphite. That results were expected by large specific surface area of electrode materials, lower impedance at low frequency range on electrographite and graphite foil with large surface area was observed. Especially, high capacitance at electrographite in acid and neutral solutions is shown by adsorption.

1. 서 론

일반적으로 탄소 또는 흑연재료는, 양호한 전기 전도도와 열전도성, 낮은 밀도, 우수한 내부식성, 낮은 열팽창상과 저렴한 가격으로 인하여 전기화학 응용분야에서 전극으로서 널리 사용되어 왔으며, 여러가지 형태(고체, 분말, fiber, foil형태)로 제조되어 표면조직이 다양하게 존재하고, 특히 양극으로서의 넓은 사용범위 때문에 백금, 금 등의 귀금속과 더불어 전기화학을 연구하기 위한 작업전극과 전기화학 분석에 많이 이용되어져 왔다. 이러한 전기화학 분석측정시 나타나는 전기화학적 파라미터들은 작업전극의 재료특성에 의해 영향을 받으며, 특히 탄소재료의 경우 전해질의 종류와 전압에 의해 전극계면에서 표면 작용기(surface functional group)^{1~6)}의 피막층이나 화학흡착현상 등의 다양한 표면반응^{7~10)}이 진행되기 때문에 전극재료로서 다양한 분야에서 적절하게 활용하기 위해서는 전극계면의 표면특성 변화들에 대한 정확한 연구가 선행되어야 한다. 특히 이러한 탄소재료의 종류에 따른 다양한 표면구조의 형태는 전기화학적 kinetics에 큰 영향을 미치므로 전극재료의 정확한 특성을 파악하기 위해서는 이러한 변화에 대

한 완전한 이해가 선행되어야 적절한 전극재료로서 활용될 수 있다.

따라서 본 연구는 여러 종류의 탄소전극에서 나타나는 다양한 표면구조에 의한 전기화학적 파라미터의 변화와 이를 통해 전기분석 등의 적용을 위한 적절한 탄소재료의 선택을 목적으로 중성 및 산성전해질내에서 탄소재료의 형태와 그에 따른 표면반응의 변화를 임피던스 스펙트로스코피를 통하여 조사하고, 전극재료의 중요한 요소중의 하나인 전기적 축전용량(capacitance)과 임피던스 파라미터들에 대하여 조사를 하였다.

2. 실험 방법

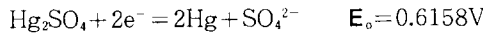
전해질 및 전극재료

본 실험에 사용된 탄소 또는 흑연 전극재료는 모두 4종류(독일의 Sigri회사에서 제작)로서, 불완전한 흑연 층간구조를 갖는 유리상 탄소(glassy carbon), 표면기공이 존재하는 electrographite, 불소 수지가 binder로서 첨가된 인조흑연인 PVDF 합성 흑연 그리고 흑연의 C축이 거대팽창된 조직을 갖는 박판상 흑연(graphite foil)으로서 모두 다른 형태와 표면조직을 나타내며, 이것을 직경 32mm의 원

판모양으로 작업전극을 제작하였고, 측정을 위한 시편의 기하학적 표면적은 2cm²이며 이것을 최종적으로 emery paper #1200까지 연마 탈지후 시편으로 사용하였다. 탄소전극들의 이중층 축전용량을 조사 하기위하여는 0.5 M K₂SO₄용액(Merck, Germany)과 0.1 M H₂SO₄용액(Merck, Germany)을 이용 하였으며 사용된 전해액은 모두 탈이온수를 이용하여 전해액을 제조하였다.

기준전극

기준전극으로서 Hg/Hg₂SO₄전극을 이용 하였으며 측정시의 확산전위차를 방지하기 위하여 Hg/Hg₂SO₄기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. Hg/Hg₂SO₄전극에서 전기화학적 평형반응은



이며, 여기서 표준수소 전극전위에 대한 참조전극 E_H(Hg/Hg₂SO₄)은 전해질의 활동도 a=cγ_±에 관한 Nernst 식에 의존되며, (1) 식과 같다¹¹⁾:

$$E_H(c) = E^0 - RT/(zF) \ln(\gamma_{\pm}c/\text{mol L}^{-1}) \quad (1)$$

(여기서 c : 용액의 몰농도, γ_± : 용액의 평균활동도 계수)

따라서 표준수소전극에 대한 0.5M K₂SO₄과 0.1 M H₂SO₄의 기준전극의 전압은

$$0.5\text{M K}_2\text{SO}_4, E_H(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 0.676\text{V}$$

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

가 된다. 이때 상대전극은 표면적 9cm²의 백금흑판을 진한 황산용액에서 세척한 후 사용하였다.

임피던스측정

전극표면에 potentiostat를 통하여 일정한 전압이 frequency f (angular frequency ω=2πf)의 sine형태의 교류전압 (Ẽ)으로 부하될 경우, 이 부하전압을 아래와 같이 식으로 (i²=-1 포함) 표시 할수있다.

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E} \exp(i\omega t) \quad (2)$$

이때 유도되는 교류전류 I(ω)는 진폭이 아주 작을 경우 sine형태로 나타난다. Ẽ(ω)와 Ĩ(ω)사이의 위상차 φ가 나타나므로 아래식으로 표현할수 있다.

$$\tilde{I}(\omega) = \tilde{I} \exp[i(\omega t - \varphi)] = \tilde{I} \exp(-i\varphi) \exp(i\omega t) \quad (3)$$

(2)와 (3)식에서 같은 주기함수 exp(iωt)를 포함하므로 이 두시그널 Ẽ(ω), Ĩ(ω)의 비를 유도할 수 있으며, 여기에서 나타나는 비주기 복소수의 비를 임피던스라한다.

$$Z = \tilde{E}(\omega) / \tilde{I}(\omega) = (\tilde{E} / \tilde{I}) \exp(i\varphi) \quad (4)$$

위 식에서 나타나는 교류 전류저항의 특성은 임피던스량 |Z| = Ẽ/I와 위상차 exp(iφ)을 통해 결정된다. 이러한 임피던스는 항상 두요소를 포함하며 이것은 실수부와 허수부, 즉

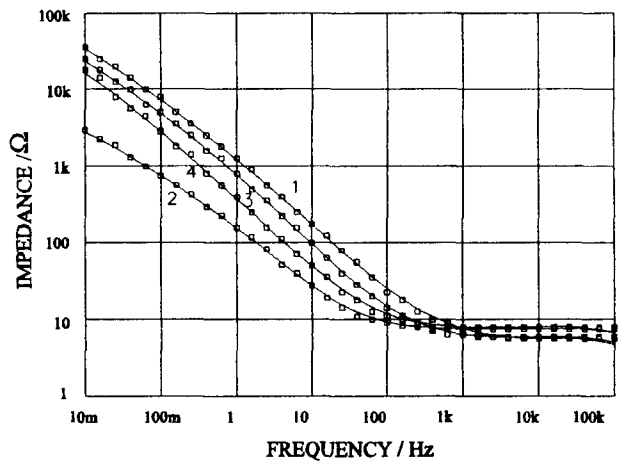
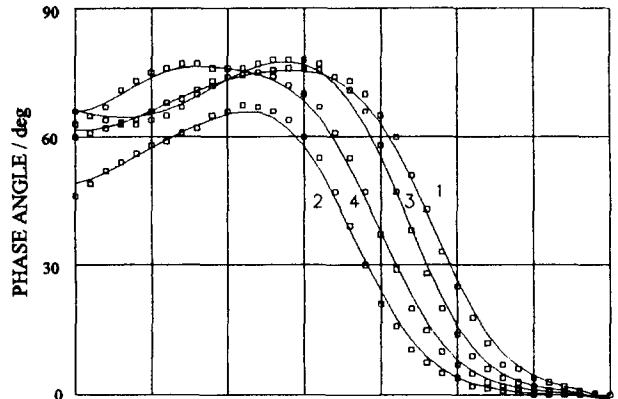


Fig. 1. Impedance spectrum of graphite materials in 0.5M K₂SO₄ solution at rest potential. 1) spectra of glassy carbon 2) spectra of electrographite 3) spectra of PVDF graphite 4) spectra of graphite foil

$$Z = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z), \text{Re}(Z) = |Z| \cos\varphi, \text{Im}(Z) = |Z| \sin\varphi \quad (5)$$

또는 임피던스량과 위상차

$$Z = |Z| \exp(i\varphi), |Z| = \tilde{E} / \tilde{I}, \varphi = \arctan[\text{Im}(Z) / \text{Re}(Z)] \quad (6)$$

을 포함한다.

본 실험에서 이용된 임피던스 그래프로는 식(6)의 실수부와 허수부의 로그를 취하여

$$\text{logarithm} : \lg Z = \lg |Z| + i\varphi \lg e \quad (7)$$

공통의 log f 축에 대하여 임피던스량 과 위상차의 변화를 나타낸 Bode-Diagram을 이용했다. 또한 본 실험에서 임피던스의 측정과 측정된 임피던스의 평가를 위하여 임피던스 측정기인 IM5d (Zahner-Elektrik, Germany)를 이용하였으며, 본실험에 사용된 주파수범위는 10mHz 100kHz이며, 3전극계에서 모든 측정이 이루어 졌다. 또한 작업전극 계면에서 발생하는 전기화학적 현상과 임피던스를 결정하는 반응 과정은 등가회로모델을 이용하였으며, 임피던스

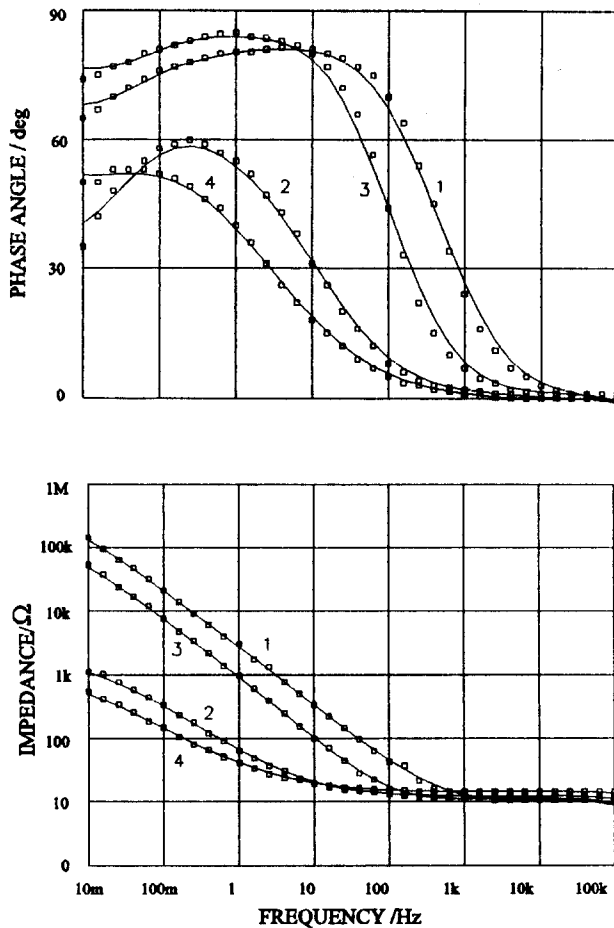


Fig. 2. Impedance spectrum of graphite materials in 0.1M H_2SO_4 solution at rest potential. 1) spectra of glassy carbon 2) spectra of electrographite 3) spectra of PVDF graphite 4) spectra of graphite foil

의 평가를 위해 H. Goehr^(12,13)가 개발한 프로그램을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소재료의 임피던스 측정

본 실험에는 4종류 탄소전극재료에 대해 0.5M K_2SO_4 용액 및 0.1M H_2SO_4 용액의 정전위 상태에서 이들 전극재료의 전기화학적 거동을 조사하고 이중층 축전용량을 구하였다. 특히 이중층 축전용량은 전극재료에 있어서 중요한 함수로서 전극재료의 종류 및 전해질 농도에 의해 커다란 차이를 나타내며, 탄소 및 흑연재료의 경우 재질, 흑연화상태, 표면에서의 결정방위, 재질의 흡착성 등 여러 요인에 의해 차이가 나타나는 것으로 알려져 있다. 이러한 전기화학적 거동과 이중층 축전용량을 조사하기 위하여 임피던스 스펙트럼을 측정하고, 적절한 등가회로 모델을 이용하여 전기화학적 인자와 이중층 축전용량을 구하였다.

그림 1은 0.5 M K_2SO_4 용액내에서 정전위시 탄소재료 표면에서 측정된 임피던스변화를 Bode-Diagram으로 나

타냈다.

그림 1의 phase angle에 대한 곡선에서는 유리상 탄소와 PVDF 인조흑연의 표면거동이 비슷하게 나타났으며 electrographite와 박판상 흑연의 표면거동과는 차이를 나타냈다. 또 임피던스 곡선의 경우는 고주파 영역에서 모든 탄소재료들이 모두 8Ω 정도의 전해질 저항을 나타내며 저주파 영역에서는 electrographite재료의 경우 다른재료에 비해 약 10배정도 낮은 $2k\Omega$ 으로 나타났다. 0.1 M H_2SO_4 용액의 경우, 정전위시 측정된 임피던스 스펙트럼들을 그림 2에 나타냈다.

그림 2의 측정된 스펙트럼에서는 본 실험에 사용된 4종류의 탄소재료는 표면 임피던스의 거동에 의해 두가지 형태로 분류 할수 있고 비교적 표면이 치밀한 조직을 갖는 재료인 유리상 탄소, PVDF 인조흑연의 경우는 표면조직이 치밀하지 않은 electrographite와 박판상 흑연 재료에 비해 저주파 영역에서 약 100배의 임피던스량의 차이가 나타났다. 고주파 영역에서는 모든 재료에서 약 10Ω 의 전해질 저항을 나타냈다.

전극재료의 조직관찰

일반적으로 전극재료의 경우 재질에 의한 표면구조상태가 전기화학적 특성에 커다란 영향을 미치게 되므로 본 실험에 사용된 재료의 표면구조를 전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, 본 실험을 위해 재료는 모두 Sigra(Germany)에서 완제품으로 제조 공급되었다. 유리상 탄소는 phenol-formaldehyde 폴리머를 불활성기체 분위기를 이용하여 열처리 하여 제작되었으며 이 재료의 표면에는 아주 작은 미세기공은 표면에 간혹 나타나나, 가스나 액체가 투과될수 있는 기공은 존재하지 않는 치밀한 조직을 나타낸다. 그림3의A는 유리상 탄소의 표면을 나타냈으며 아주 미세한 기공이 약간 존재하나 균일한 상태의 계면구조가 나타난다. Electrographite의 경우는 철강산업의 아크로의 전극으로 사용되는 재료로서 코오크스(coke)와 핏치(pitch)를 혼합하여 열처리하여 제조되었으며 재료표면은 흑연의 방위성이 무질서 하게 존재하며 마크로한 기공이 존재하는 상태를 나타내며 그림 3의B에서 표면에 마크로한 기공들이 존재하고 있는것을 보여준다. 또한 PVDF 인조흑연의 경우는 흑연과 불소(F)가 함유된 수지를 혼합하여 제조되었으며 이때 혼합되는 수지에 의해 표면의 기공이 존재하지 않는 아주 치밀한 표면조직을 나타내며 그림 3의C에서 표면에 기공들이 존재하지 않는 것을 보여준다. 그림 3의 D는 박판상 흑연의 표면조직을 나타내었다. 이재료는 일정 온도구간에서 graphite-intercalate된 상태로 부터흑연의 C 방향으로 팽창된 조직(expanded structure)^(14,15)을 압연한 상태이므로 표면은 기공들이 존재하지 않는 치밀한 조직처럼 보이나 실제의 내부조직은 치밀하지 않고 전극계면은 수용성 전해질과 접촉면적이 많은 구조를 나타낸다. 그림 3의 D는 팽창조직이 압연에 의해 표면이 비교적 평평하며 압착된 흔적이 나타난다.

또한 재료에서 첨가성분의 표면분포상태는 전극의 특성에 미치는 영향이 크므로 이것의 조사를 위해 원소에 대한

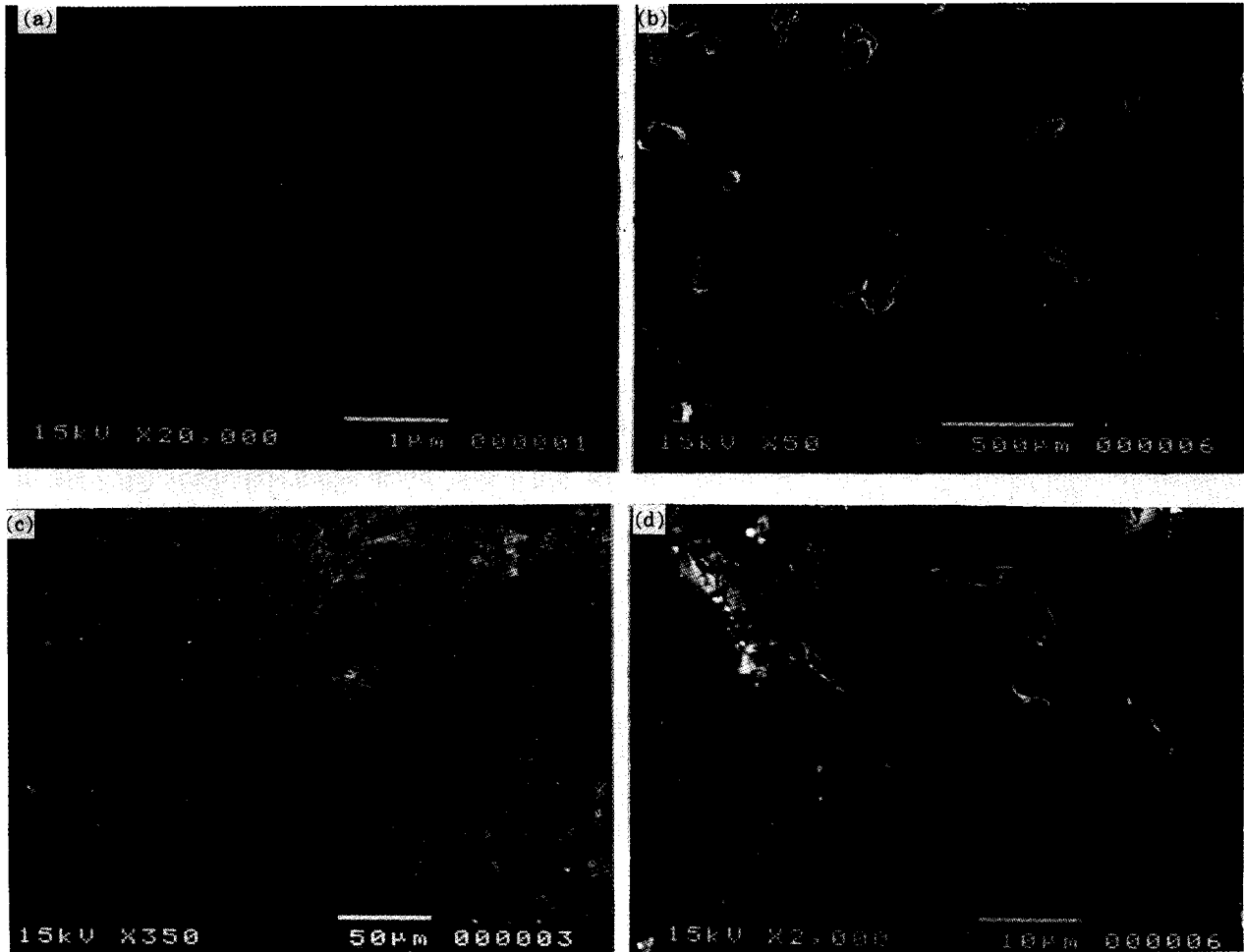


Fig. 3. Surface microstructure of various graphite electrode. A) glassy carbon B) electrographite C) PVDF graphite D) graphite foil

X-선 mapping과 에너지 분산스펙트럼을 조사 했다. 그러나 대부분 탄소재료들은 표면조직의 치밀화를 목적으로 특수한 수지(polymer)가 첨가되지 않았으며 표면에 균일한 탄소분포를 나타내므로, X-선 mapping과 에너지 분산스펙트럼은 PVDF 인조흑연의 경우에 대하여 조사하였다. 그림 4는 PVDF 인조흑연의 표면과 이부분의 탄소, 산소 및 불소 원소에 대한 X-선 mapping 으로 이 시료의 주 조성원소인 탄소를 비롯하여 기타 원소도 시료전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있음을 알수 있으며, 그림 5는 동일 시료면에 대한 에너지 분산 스펙트럼 (Energy Dispersive X-ray spectrum)으로 탄소와 불소의 강한 에너지 피크가 확인 되었다. 따라서 본 실험에 사용된 탄소 재료는 표면 상태에 따라, 크게 치밀한 조직을 갖는 유리상 탄소와 PVDF 인조흑연, 표면조직이 치밀하지 않은 electrographite와 박판상 흑연의 두가지 형태로 분류될수 있었다.

임피던스 파라미터의 평가

0.5 M K_2SO_4 와 0.1 M H_2SO_4 용액에서 측정된 유리상 탄소와 박판상 흑연의 임피던스 스펙트라의 평가를 위하여 그림6의 등가모델 A를 이용하였으며 이 모델은 분극저항 R_p , 이온 확산저항을 의미하는 W_i , 손실축전용량(loss capacitance) (C_p), 전해질저항 R_e 로 구성 되어 있다. 이런

형태의 등가회로는 가장 간단한 모델로서 그 물리적 의미는 Hamann⁽⁶⁾에 의해 설명 되었으며 전기화학적 거동과 표면 상태에 의해 등가회로의 추가적인 파라미터가 연결 되어 진 다.

또한 electrographite전극에서 측정된 임피던스 스펙트라를 평가하기 위해 그림6의 등가모델 B를 이용하였으며, 이 전극재료는 표면에 기공이 함유된 재료로서, R_1 은 계면에서의 전하이동 저항이며, W_1 은 이온들의 확산저항을 의미하는 Warburg-Impedance, C_1 는 흡착현상에 의해 지배되는 축전용량이 연결 되었으며, 이러한 임피던스 파라미터들과 평행하게 loss capacitance(C_p)가 연결되고, 이러한 전체적인 상 경계의 임피던스와 직렬로 전해질저항 R_e 가 연결된다. 이재료의 경우는 0.5 M K_2SO_4 용액에서 C_1 은 $4.9mF cm^{-2}$, 0.1 M H_2SO_4 용액의 경우 $0.95mF cm^{-2}$ 의 값으로 측정되어 흡착반응의 영향을 크게 받는 재료로 나타났다.

PVDF 인조흑연의 경우 임피던스의 평가를 위해 모델 C가 사용되었고, 이 모델의 파라메이 임피던스는 전하이동 저항 R_p 과, 흑연과 폴리머에 의한 축전용량 C_1 의 직렬배열이 Warburg-impedance W_1 과 평행을 이루고 있으며, 이것과 평행하게 손실축전용량 (C_p)이 연결되어 있으며 이 전

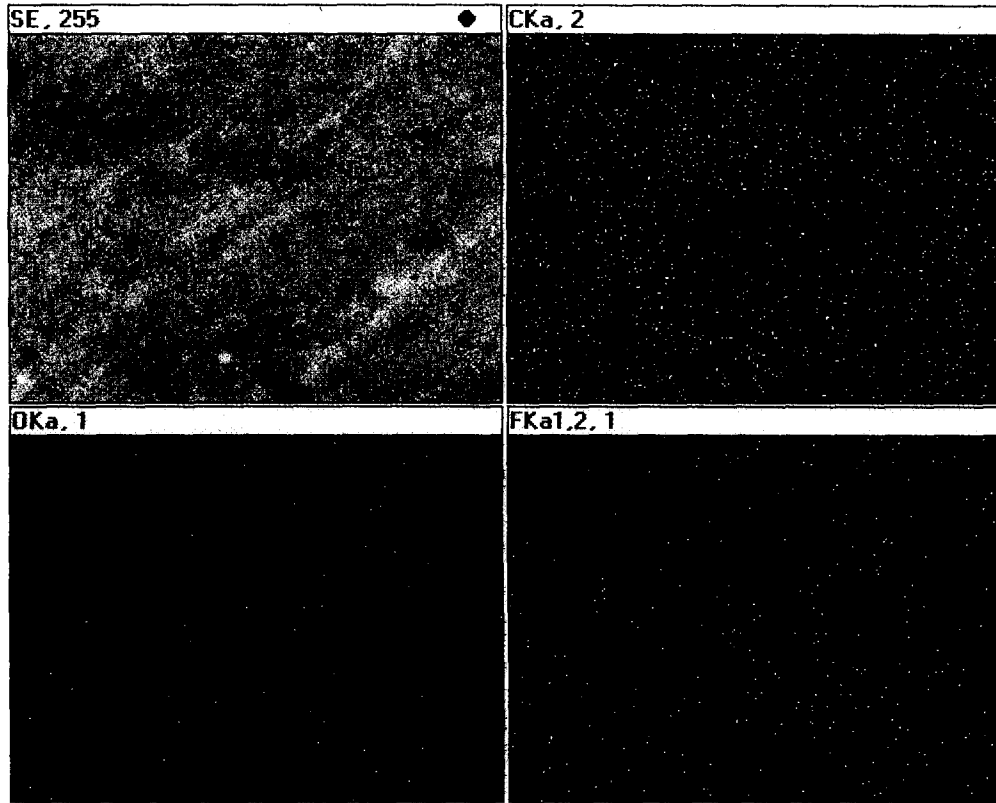


Fig. 4. Photograph of X-ray mapping of PVDF graphite surface (magnitude $\times 350$). Distribution of chemical composition for C, F, O on the graphite surface.

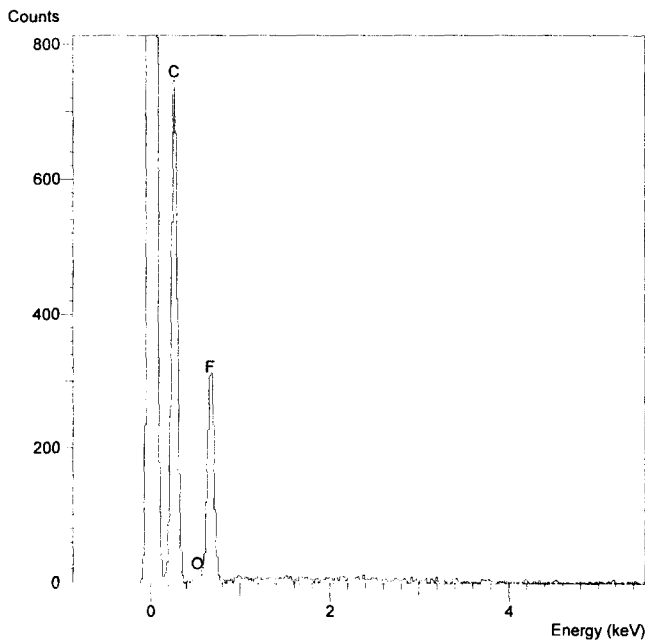


Fig. 5. Energy Dispersive X-ray Spectrum of PVDF graphite surface shown in Fig. 4.

체와 전해질 저항 R_E 가 결합 된다. 이러한 등가회로를 사용하여 평가된 전극재료의 이중층 축전용량의 측정결과들은 표 1에 나타냈다.

임피던스 스펙트럼을 통해 측정된 이중층 축전용량의 해석. Table 1에서 나타낸 축전용량은 loss capacity의 파라미

터로서 이중층 축전용량을 나타냈으며, 이러한 loss capacity의 임피던스는 아래의 관계식으로 표현된다¹⁷⁾.

$$Z_c = (i 2\pi f C)^{-1} (i f/f_0)^p \quad (8)$$

이 식은 임의로 선택된 천이주파수 f_0 를 포함하며, 임의의 측정 주파수가 $f=f_0$ 일 경우의 loss capacity는 loss angle을 전혀 포함하지 않는 이상적인 capacity와 정확히 일치된다. 본 실험에서 선택된 천이주파수로서 $f_0=1\text{kHz}$ 가 선택되었으며 이 주파수는 Randin^{18~21)} 등이 탄소재료의 임피던스 측정시 사용된 주파수와 동일한 것으로 사용되었다. 그러나 만약 한가지 주파수에서만 선택된 임피던스를 통해 축전용량을 결정할 경우, 각각의 주파수에서 측정된 축전용량은 모두 다른 값을 나타내며 특히 측정재료가 이상적인 capacitor를 나타내지 않는 loss-capacity($p \neq 0$ 일 경우)의 경우는 문제가 된다. 따라서 본 실험에서는 넓은 주파수 범위를 통하여 측정된 임피던스의 평가를 통하여, 이상적인 거동에서 편차를 포함하는 축전용량²²⁾을 구하였으며 이때 나타난 손실각도(loss angle)는 그 값이 적을수록 이상적 축전용량의 표면조직과 일치되어 진다. 즉 여기서 p 값이 11%와 7.7%의 값을 갖는 유리상 탄소의 경우는 $\alpha = p90^\circ$ 을 통하여 손실각도가 $7 \sim 10^\circ$ 로 나타났다.

흑연의 capacity에 관한 고찰

일반적으로 흑연조직의 basal면의 축전용량은 순수한 진성 반도체(intrinsic semiconductor)의 공간전하층(space charge layer)의 이론적인 최소 축전용량을 사용하여 설명

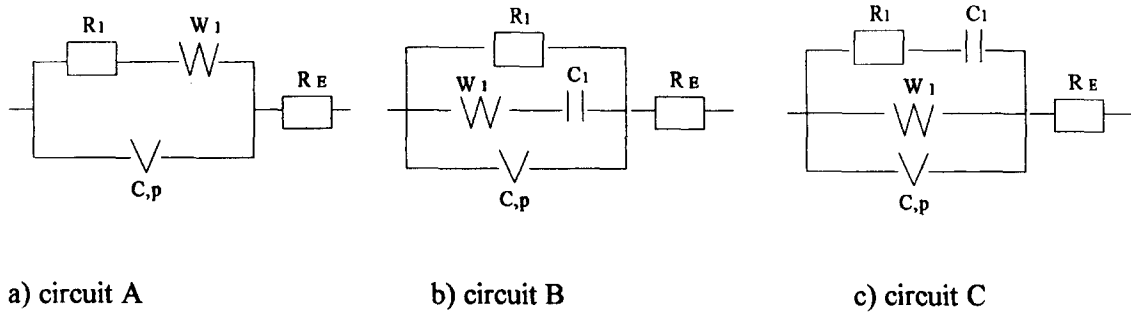


Fig. 6. Model for evaluation of the spectra on various graphite electrode. a) circuit A b) circuit B c) circuit C

Table 1. Evaluated impedance parameter according to equivalent circuit Fig. 6 for graphite electrodes in electrolytes at 24°C, rest potential E_o vs Hg/Hg₂SO₄, loss capacitance C_p.

Material.	0.5M K ₂ SO ₄ solution	0.1M H ₂ SO ₄ solution
1. glassy carbon	$E_o = 341\text{mV}$ $C = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 11\%$	$E_o = 732\text{mV}$ $C = 15 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 7.7\%$
2. electro-graphite	$E_o = 179\text{mV}$ $C = 180 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 7.9\%$	$E_o = 438\text{mV}$ $C = 181 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 24\%$
3. PVDF mixed graphite	$E_o = 396\text{mV}$ $C = 50 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 7\%$	$E_o = 686\text{mV}$ $C = 64 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 3.7\%$
4. graphite foil	$E_o = 493\text{mV}$ $C = 108 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 13.7\%$	$E_o = 645\text{mV}$ $C = 198 \mu\text{F cm}^{-2}$ $p = 35\%$

된다. 반도체에서 공간전하층의 최소 축전용량 C_g 는 전하 운반체(charge carrier) 밀도 n , 반도체의 유전상수 ϵ , 온도 T 에 의존되며¹⁸⁾, 진공의 유전율(permittivity) ϵ_o , 전하가 e , 볼츠만상수 k 일 경우 아래 (9)식과 같이 표현되며,

$$C_g = (2\epsilon\epsilon_o e^2 c / kT)^{1/2} \quad (9)$$

아주 잘 배열된 결정층을 갖는 흑연의 전기적 이중층 capacity는 다음 세부분의 직렬배열로 구성된다.

- (1) 식 (9)에 의한 전극경계면의 공간전하 축전용량.
 $C_g \approx 4.5 \mu\text{F cm}^{-2}$.
- (2) 이중층의 Helmholtz-축전용량.
 $C_H \approx 20 \mu\text{F cm}^{-2}$.
- (3) 확산 이중층의 축전용량
 $C_d \approx 100 \mu\text{F cm}^{-2}$.

이들의 영향이 고려된 전체적인 축전용량 C_o 는 각각의 역수의 합으로 계산될 수 있다.

$$C_o^{-1} = C_g^{-1} + C_H^{-1} + C_d^{-1} \quad (10)$$

따라서 결정들이 잘 배열된 흑연의 basal plane에 대해서 이론적 계산값은 약 $3.5 \sim 4 \mu\text{F cm}^{-2}$ 으로 나타나며, 실제 Randin과 Yeager^{18,19)} 등에 의해 잘 열처리된 흑연조직

의 basal면에서 임피던스를 측정된 결과 가장낮은 capacity는 3cm^{-2} 으로 이론치와 잘 일치하며, 따라서 흑연의 basal plane의 축전용량은 공간전하층의 영향에 의해 낮은 값으로 나타난다. 그러나 흑연의 edge plane 경우, 여러 연구결과에서²¹⁾ 이중층 축전용량은 basal plane 경우보다 큰 $C > 50 \mu\text{F cm}^{-2}$ 으로 나타난다. 이 경우 높은 축전용량이 나타나는 이유는 실제 전극표면에서의 높은 비표면적 때문이며 또 한편으로는 표면에 흡착된 표면작용기(surface functional group)들이 그들의 산화상태나 이온상태의 변화를 통하여 capacity의 변화에 영향을 주기 때문이다. 또한 edge orientation의 capacity는 pH와 전해질에 의해 basal plane의 경우보다 더 큰 영향을 받기 때문이다.

본 실험결과에서 나타난 Table 1로 부터 electrographite와 박판상 흑연의 경우는 유리상 탄소와 PVDF인조흑연에 비하여 산성과 중성의 전해질에서 동시에 상대적으로 높은 축전용량을 나타내었다. 이때 electrographite와 박판상 흑연에서 나타나는 높은 축전용량은 이들 재료의 조직에 의한 표면효과에 의해 발생되며, 이것은 표면구조와 기하학적 전극표면과의 상호작용 등에 의해 결정된다. 즉 PVDF인조흑연의 경우는 소수성 결합제(hydrophobic binder)가 전극표면에 미세하고 균일하게 존재하여 기공에 전해액이 침투되는 것을 막아주기 때문인 것으로 상대적으로 낮은 축

Table 2. Evaluated charge transfer resistance on graphite electrodes in electrolytes at 24°C.

	1. glassy carbon	2. electro graphite	3. PVDF graphite	4. graphite foil
0.5M K ₂ SO ₄ solution	$R_i = 28.7k\Omega$	$R_i = 9.6k\Omega$	$R_i = 20.0k\Omega$	$R_i = 20.8k\Omega$
0.1M H ₂ SO ₄ solution	$R_i = 140k\Omega$	$R_i = 2.0k\Omega$	$R_i = 31.9k\Omega$	$R_i = 5.7k\Omega$

전용량이 나타나며, electrographite와 박판상 흑연의 경우 높은 축전용량을 나타내는 이유는 electrographite는 표면에 기공이 존재하여 높은 비표면적을 가지며, 박판상 흑연은 팽창조직 (expanded structure)^{14,15)}이므로 전극의 계면은 많은 양의 전해액과 접촉하기 때문인 것으로 사려된다. 이러한 electrographite와 박판상 흑연의 높은 축전용량은 같은 전해질에서의 분극시에도 비슷한 경향이 나타났²³⁾.

유리상 탄소의 이중층 capacity

유리상 탄소의 화학적 특성은 pyro graphite의 edge plane의 경우와 아주 유사한 거동을 나타낸다. 유리상 탄소의 경우 여러 연구결과²¹⁾에서 공간전하 축전용량은 $C_s \approx 13 \mu F cm^{-2}$ 이며, 식 (10)에 의해 이중층 capacity C_D 는 대략 $8 \mu F cm^{-2}$ 로 나타난다. Randin 등에 의해 연구된 유리상 탄소의 경우 측정된 이중층 capacity는 약 $10 \mu F cm^{-2}$ 로 보고 되었으며 이론치와 거의 일치한다.

본 실험에서 측정된 이중층 축전용량은 Table 1에 의하면,의 경우에는 0.5 M K₂SO₄와 0.1 M H₂SO₄용액에서 축전용량 C는 대략 15~20 $\mu F cm^{-2}$ 으로 나타난다. 이 값은 Randin 등²¹⁾이 측정된 값에 비해 약간 높게 나타났으나 현격한 차이는 나타나지 않았으며, 이러한 원인으로는 전극표면의 표면상태와 전해질의 차이때문에 발생된 것으로 생각된다.

또한 흑연재료의 전하이동저항을 나타내는 R_i 을 조사한 결과 electrographite와 박판상 흑연의 경우는 유리상 탄소와 PVDF graphite재료에 비하여 작게 나타났다. 이러한 차이는 electrographite재료는 표면이나 내부의 기공에 의한 커다란 비 표면적 때문에 전하이동 반응에 대한 상경계에서의 임피던스량은 적게 나타나며 박판상 흑연의 경우는 전극계면이 결정질에서 흑연 결정구조의 팽창으로 인하여 flexible하며 조밀하지 않은 상태로 된다. 따라서 전극의 경계층은 많은 양의 전해질을 함유하게 되고 그안에서 용해된 이온들의 장 이동(field transport)이 일어나게 된다. 따라서 electrographite와 박판상 흑연의 경우 그림 1, 2에서도 알수 있듯이 다른 두재료에 비해서 저주파 영역에서 임피던스량은 적게 나타났으며 중성 보다는 산성의 전해질에서 현저하게 차이가 나타났다.

4. 결 론

0.1M H₂SO₄용액과 0.5M K₂SO₄용액에서 유리상 탄소, electrographite, PVDF 인조흑연, 박판상 흑연 등 네종류의 탄소전극에 대한 임피던스 파라미터와 전기적 축전용량을 임피던스 스펙트로스코피를 통하여 측정하였다. 이때 전극계면의 반응을 나타내는 임피던스 스펙트럼의 거동은 두

가지 형태로 분류되었으며 비교적 치밀한 표면조직의 유리상 탄소와 PVDF 인조흑연의 경우는 치밀하지 않은 electrographite와 박판상 흑연에 비해 전해질에서의 임피던스량이 크게 나타났으며, 이중층 축전용량의 경우는 상대적으로 낮게 나타났다. 이 현상은 재료들의 표면조직과 밀접한 관계가 있음을 알수 있었다. 이러한 경향은 특히 산성의 전해질에서 현저하게 나타났으며, 주로 표면 조직의 차이에 의해 전극의 상경계에서 접촉하게 되는 전해질의 량과 표면구조의 차이에 의해 발생되었다. 특히 electrographite의 전극재료의 경우는 중성과 산성의 수용액에서 흡착현상이 발생되고 이것에 의해 축전용량 C의 영향이 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. H.P.Boehm, Adv. Catal. **16**, 179 (1966).
2. H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R.Sappok, Angew. Chem. **76**, 742 (1964).
3. K.Ohkita, N.Tubokawa, Carbon, **10**, 631 (1972).
4. K.F. Blurton, Electrochim. Acta **18**, 869 (1973)
5. D.Laser, M.J.Electroanal. Chem. **52**, 291 (1974)
6. J.F. Evans, T.Kuwana, Anal. Chem. **49**, 1632 (1977)
7. K. Kinoshita, "Carbon electrochemical and physicochemical properties", John Willey & Sons p. 86 (1988)
8. L.Dunsch, R.Naumann, Z. Chem., **14**, 31(1974).
9. L.J. Kepley, A.J. Bard, Anal. Chem., **60**, 1459 (1988).
10. M.Nakahara, Y.Nakahara, G. Katagiri, J.Mat.Sci. **26**, 861(1991).
11. A. Robinson, R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths, p477(1970)
12. H.Goehr, M.Mirnik, C.-A.Schiller, J.Electroanal. Chem., **180**, 273(1984)
13. H. Goehr, W. Meisser, Z. Phys. Chem. **93**, 217 (1974)
14. F.v. Sturm, Nachr. Chem. Tech. Lab. **35**, 915 (1987)
15. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goeldberg, "Graphite Fibers and Filaments", Springer-Verlag, p. 287(1988)
16. C.H. Hamann, W. Viellich, Elektrochemie II, Verlag Chemie, Physik Verlag, p176(1980)
17. H.Goehr, H-J. Oh, C.-A. Schiller, GDCh-

- Monographie Band2, 341(1995)
18. J.P. Randin, E. Yeager, J. Electrochem. Soc. **118**, 711(1971).
 19. J.P. Randin, E. Yeager, J. Electroanal. Chem. **36**, 257(1972).
 20. J.P. Randin, E. Yeager, J. Electroanal. Chem. **54**, 93(1974)
 21. J.P. Randin, E. Yeager, J. Electroanal. Chem. **58**, 313(1975)
 22. L. Nyikos, T. Pajkossy, Electrochim. Acta, **35**, 1567 (1990)
 23. H.J. Oh, I.K. Kim, J.H. Lee, Y.H. Lee, J. Kor. Chem. Soc. **41**, 1(1997).