

Electrode properties of various carbon anodes containing different sizes and distributions of pores

Hong-Joo Ahn[†], Han-Jun Oh^{**}, In-Ki Kim^{**}, Se-kyong Kim^{*}, Chang-Sung Lim^{**}, Choong-Soo Chi^{***}, Jae-Bong Lee, Kwang-Kyu Park and Young-Shin Ko^{****}

Radiation & Environment Group, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

[†]Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{**}Department of Materials Science, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

^{***}School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University 136-702, Korea

^{****}Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea

(Received September 27, 2001)

Abstract Differences in electrode properties and in fluorine electrolysis behaviors of various carbon anodes, which were the YBD-like grade carbon, the YBD grade carbon and the P2X grade carbon, containing different pore sizes and distributions were investigated. The evaluations were performed by measuring their mechanical properties, cyclic voltammograms and chronoamperometries in 0.5 M K₂SO₄ solution with 1 mM [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ redox couple and electrochemical behaviours of fluorine electrolysis in molten KF·2HF electrolyte at 85°C. It was found that the P2X grade carbon anode showed better electrode properties in the cyclic voltammogram and chronoamperometry than the other carbon anodes while the YBD-like grade carbon anode which contained the pore size of 200~300 μm showed superior electrode properties for fluorine electrolysis to the others. These differences in the electrode properties of various carbon anodes seemed to be owing to different sizes and distributions of pores on their surfaces.

Key words Anode, Carbon, Chronoamperometry, Cyclic voltammetry, Fluorine, Pore

다양한 기공 크기 및 분포를 갖는 양극 탄소의 전극 특성

안홍주[†], 오한준^{**}, 김인기^{**}, 김세경^{*}, 임창성^{**}, 지충수^{***}, 이재봉, 박광규, 고영신^{****}

한국전력연구원 방사선환경그룹, 대전, 305-380

[†]한양대학교 화학과, 서울, 133-791

^{**}한서대학교 재료공학과, 서산, 352-820

^{***}국민대학교 금속재료공학부, 136-702

^{****}서울교육대학교 과학교육과, 서울, 137-742

(2001년 9월 27일 접수)

요 약 기공 크기와 분포가 다른 세 종류의 전해용 탄소전극 즉, YBD-like grade carbon, YBD grade carbon, P2X grade carbon 전극의 전극 특성과 불소 전해특성을 비교하였다. 탄소전극의 특성 조사는 물리적 특성 및 1 mM의 [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻가 첨가된 0.5 M K₂SO₄ 용액에서의 변전위 전류전압곡선과 한계확산전류밀도를 통하여 전기화학적 거동을 평가하고, 불소 전해특성은 85°C의 KF·2HF 용융염의 전기분해 시 임계전류밀도로 비교하였다. 이 결과 변전위 전류전압곡선과 한계전류밀도에서는 적절한 기공을 함유한 P2X grade carbon 전극이, 불소 전해특성에서는 200~300 μm의 기공 크기를 갖는 YBD-like grade carbon 전극이 우수한 전극 특성을 보였다. 이러한 전극 특성의 차이는 탄소전극 표면에 용도에 적합한 크기의 기공이 적절하게 분포되어 있음에 기인하였다.

1. 서 론

탄소 제품은 1867년 W. Siemens에 의해 발전기에 처

음 소개된 이후 건전지용 탄소봉, 제강 그외 다른 전기로용 전극, 알루미늄 제련용 양극 및 음극, 전기용 브러쉬, 원자로용 감속재 및 반사재, 리튬 2차전지 부극 등 다양한 용도로 사용되어 왔다. 이외에도 전해용 전극으로 사용할 경우 비교적 높은 전기전도성을 가지며 다양한 종류의 전해질에 대하여 내식성이 우수하고 가격이 저렴한 특징 때문에 전해용 전극으로도 많이 사용되고

[†]Corresponding author
Tel: +82-42-865-5493
Fax: +82-42-865-5504
E-mail: ahjmji@kepri.re.kr

있다[1]. 특히 전해용 탄소전극은 내부조직의 다공화를 통하여 높은 비표면적을 갖는 구조로 제조하기 용이하고 고체, fiber, foil 등 다양한 형태의 전극으로 사용할 수 있기 때문에 전기화학 분야에 널리 적용되고 있다[2].

전해용 탄소전극은 수용액 및 용융염의 전해에서 주로 양극으로 사용되고 있지만, 그 수용액 및 용융염의 종류와 용도에 따라 탄소 양극의 재질을 달리하고 있다. 특히, 불소 제조에 이용되는 불산과 같은 전해액은 양극 전극의 부식성과 흑연과의 반응 가능성이 존재하기 때문에 전해에서 탄소전극 재질의 선택은 매우 중요한 변수가 된다. 탄소전극은 불산염을 전해할 때 양극이 그다지 부식되지 않으면서 불소를 용이하게 생성할 수 있기 때문에 용융 불화칼륨염(KF·2HF)을 80~120°C에서 전해하여 양극 전극에서 불소(F₂)를 얻는 데에 많이 이용되고 있다[3-5]. 전해 작업 시 탄소전극의 표면에는 전극 제조공정의 변수에 의해 다르게 나타나는 기공 크기 및 분포에 의해 표면 작용기의 피막층이나 화학흡착 현상 등 표면반응이 다양하게 나타난다. 이들은 또한 전극 계면반응의 kinetics에 직접적인 영향을 미치게 되므로 탄소전극 표면에 존재하는 기공 크기 및 분포를 적절하게 조절함으로써 전류효율의 증가뿐만 아니라 전극 사용시간의 연장을 유도할 수 있을 것으로 예측되고 있다[6-8].

본 연구에서는 전해용 탄소전극의 계면 미세구조가 전극특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 다양한 기공조직을 갖는 P2X grade, YBD grade 그리고 YBD-like grade의 탄소재료를 전극으로 사용하여 계면의 기공상태와 전기화학적 거동과의 관련성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제작 및 물리적 특성

본 실험에 이용되는 탄소전극은 전극 표면에 존재하는 기공 크기 및 분포가 다양해야 하므로 이를 위하여 외국에서 제조된 탄소전극 중 본 실험목적에 알맞은 탄소전극을 선별 사용하였다. 실험에 사용된 탄소전극은 P2X grade(SGL Carbon Co., Germany), YBD grade(UCAR Carbon Co., USA) 그리고 YBD-like grade(China Carbon, China)로서 이들 세 종류의 전극은 표면의 기공분포상태에서 차이가 났다.

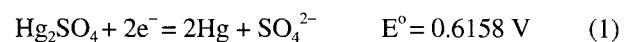
YBD-like grade carbon 전극의 경우는 단축직경이 200~300 μm 이상인 기공이 2 mm 정도의 간격으로 규칙적으로 존재하며, P2X grade carbon 전극은 400~500 μm의 단축직경을 가진 기공들이 3 mm 정도의 간격으로 존재하며 동시에 수 μm~20 μm의 기공들이 혼합되어 분포하는 표면조직을 나타냈다. 또한 YBD grade carbon 전극 계

면에는 단축직경 100~150 μm의 기공이 5~7 mm의 간격으로 존재하며 또한 10~50 μm 크기의 기공이 다수 분포하는 두 종류의 기공분포를 갖는 표면조직을 나타냈다. 이러한 탄소전극들의 표면상태를 전자현미경으로 조사하여 Fig. 1에 나타냈다. 또한 이들 탄소전극의 기계적 특성을 부피밀도, 기공율, 격임강도, 경도 등을 통하여 조사했다.

2.2. 전극 특성

2.2.1. 변전위 전류 전압 곡선

실험에 사용된 세 종류의 탄소전극을 직경 30 mm의 원판 모양으로 전극을 제작하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 동일한 조건에서 전기화학적 특성을 비교하기 위하여 한 면의 유효전극 표면적이 0.9 cm² 되도록 가공하고, 최종적으로 Emery paper #1200로 연마 탈지한 후 시편으로 사용하였다. 전극특성 비교를 위한 전해액으로 0.5 M K₂SO₄ 용액에 각각 1 mM의 [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ 이온이 첨가된 용액을 사용하였다. 전해액 제조를 위해 탈이온수를 이용하였으며, 모든 시약은 Merck제(GR grade, Germany)를 사용하였다. 또한 cyclic voltammetry 측정을 위하여 전기화학측정기(IM6, Zahner-Elektrik, Kronach)를 사용하여 기준 전극 하에 250~750 mV의 전압구간에서 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 mV/sec의 주사속도로 전극특성을 조사하였다. 모든 시험은 3전극계를 통하여 이루어졌고, 기준전극으로 Hg/Hg₂SO₄ 전극을 이용하였으며, 측정 시의 확산 전위차를 방지하기 위하여 Hg/Hg₂SO₄ 기준전극의 용액으로 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. Hg/Hg₂SO₄ 전극에서 전기화학적 평형반응은



이며, 표준수소전극에 대한 0.5 M K₂SO₄의 기준전극의 전압은 전해질의 활동도 $a = \gamma_{\pm} C$ 에 의한 Nernst 식 $E = E^\circ - RT/(nF)\ln(\gamma_{\pm} C)$ 에 따라 25°C, 0.5 M K₂SO₄ 용액의 $\gamma_{\pm} = 0.261$ 를 통해서 표준수소전위로 나타낼 수 있다. 따라서, 본 실험에 사용된 전압은 다음과 같이 표준수소전위로 환산하여 표시되었다.

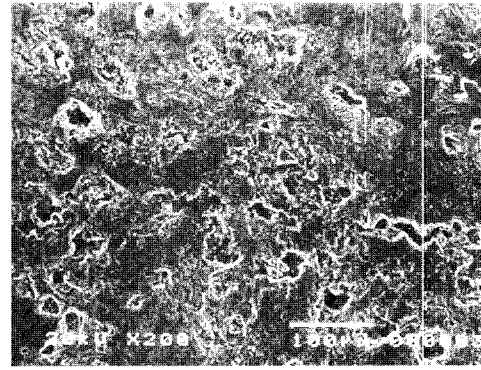
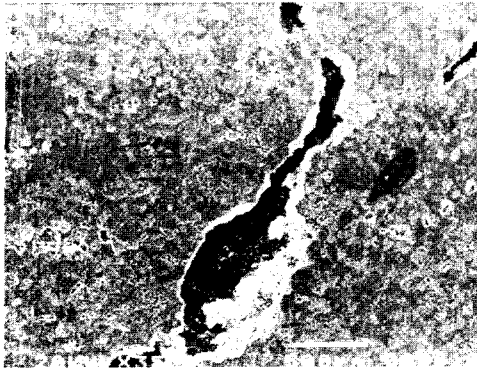
$$0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4 \quad E_{\text{H}}(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 0.676 \text{ V} \quad (2)$$

이때 상대전극(counter electrode)으로는 백금전극을 이용했으며 시험 전에 진한 황산용액으로 세척 후 사용하였다.

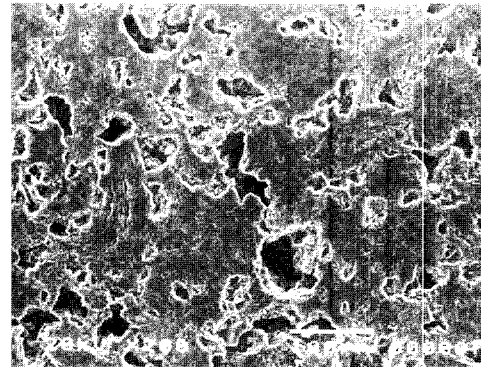
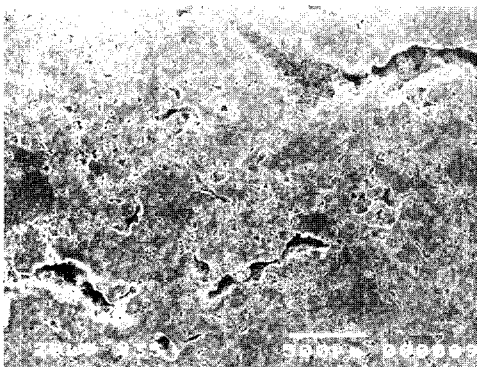
2.2.2. 한계확산전류밀도

전극 표면의 기공 크기와 분포에 차이가 있는 세 종류의 탄소전극을 이용하여 수용액과 접촉되는 탄소전극 표면적을 동일하게 한 후, chronoamperometry 방법으로 각 전극의 임계확산전류밀도(limiting diffusion current

(a) P2X grade carbon anode



(b) YBD grade carbon anode



(c) YBDD-like grade carbon anode

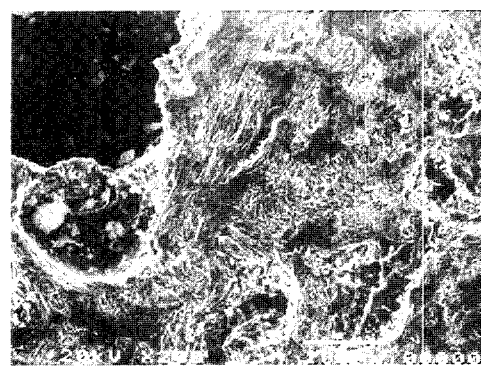
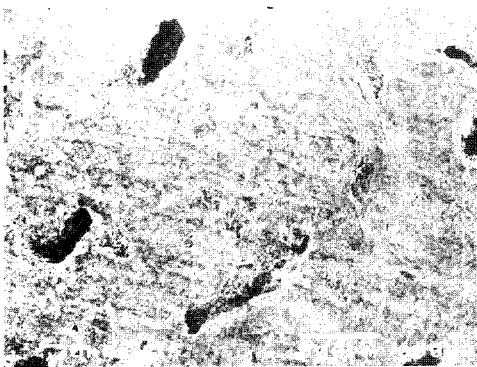


Fig. 1. Micrographs of carbon anodes contained various size and distribution of pore.

density)를 측정하여 전극 표면에 생성된 기공의 크기와 형상이 전극 계면에서의 실제반응에 미치는 영향을 조사했다. 실험에는 0.5 M K_2SO_4 용액에 1 mM ferricyanide와 ferrocyanide의 산화화합종을 첨가한 pH = 6.44의 용액을 사용하였으며, 전기화학분석장치(IM6, Zahner Elektrik, Germany)를 이용하여 25°C에서 50 mV의 과전압을 부과하여 임계확산전류밀도를 측정하였다. 이 때 작업전극으로서의 탄소전극의 겉보기 면적은 1 cm^2 이며 기준전극으로는 Hg/Hg_2SO_4 을 이용하였다.

2.2.3. 불소전해

실험에 사용된 탄소시편은 동일한 구조적 조건에서 전

해특성을 비교하기 위하여 한 면의 기하학적 표면적이 1 cm^2 되도록 가공하고, 최종적으로 Emery paper #1200로 연마 탈지한 후 시편으로 사용하였다. 전해액은 $KF \cdot 2HF$ 형태를 유지하도록 HF의 농도를 맞추었으며, 불소 전해온도는 $85 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 이때 전해조는 SUS304 재질로 된 직육면체 구조로서 가운데에 양극인 탄소전극을 설치하고 탄소전극 양면에 마주하는 두 개의 니켈전극을 음극으로 설치하였다. 불소 전해조건은 0~10 V 범위에서 100 mV/sec 속도로 전류-전압을 상승시키는 변전위를 50회 반복한 이후에 추가로 10회 변전위 전류-전압을 시행하여 cyclic voltammogram을 조사 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소전극의 물리적 특성

세가지 탄소전극의 부피 밀도와 기공율의 차이를 Fig. 2에 나타내고 격임강도와 경도 특성을 Table 1에 정리하였다. 탄소전극의 부피밀도는 YBD-like grade carbon 전극이 1.600 g/cm^3 , YBD grade carbon 전극이 1.589 g/cm^3 , P2X grade carbon 전극이 1.583 g/cm^3 였고, 기공율은 각각 17.12%, 16.28%, 15.63%로 나타났다. 본 실험에 사용된 탄소전극의 표면은 다양한 형태의 기공 크기 및 분포를 갖는 것으로 나타났으나 실제 탄소전극의 부피밀도와 기공율 차이는 부피밀도의 경우 $\pm 0.017 \text{ g/cm}^3$, 기공율의 경우 $\pm 1.49\%$ 의 미세한 편차로 나타났다. 한편, 탄소전극의 기계적 특성을 나타내는 격임강도는 P2X grade carbon, YBD grade carbon, YBD-like grade carbon의 탄소전극이 각각 280.3 kg/cm^2 , 163.7 kg/cm^2 , 31.14 kg/cm^2 로 조사되었고, 경도는 각각 91, 84, 73로 조사되어 P2X grade carbon 전극이 기계적 강도가 가장 높게 나타났다.

3.2. 전극 특성

3.2.1. 변전위 전류 전압곡선

세 종류의 탄소전극의 전기화학적 거동 차이를 보기 위해 $1 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 이 첨가된 $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ 용액을 사용하여 25°C 에서 변전위 전류 전압 곡선을 측

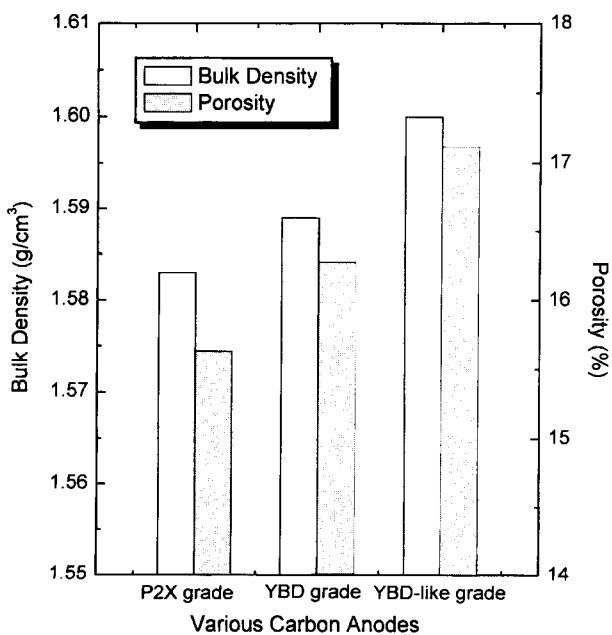


Fig. 2. Bulk density and porosity of carbon anodes contained various size and distribution of pore.

Table 1

The Characteristics of specific resistivity, and tensile strength and hardness for carbon anode contained various size and distribution of pore

	Carbon anode		
	P2X grade	YBD grade	YBD-like grade
Tensile Strength (kg/cm^2)	280.3	163.7	31.14
Hardness	91	84	73

정하였다. 여기서 상당히 높은 전도성 염의 농도가 전해되어 있으므로 전극 표면 근처의 산화환원 쌍이온의 전달은 단지 농도 기울기에 의한 확산에 의하여 진행된다. 이러한 조건 하에서 음극과 양극방향으로 전압을 주사하면 변전위 전류곡선에는 음극 및 양극 피크전류($I_{pc} < 0$ 및 $I_{pa} > 0$)가 나타난다. 이러한 파라미터 값 변화로부터 얻어지는 전극 표면에서의 반응물의 확산, 이중층의 전하, 전하이동 반응, 산화 환원 종의 확산 등에 대해서는 이론적인 해석이 많이 이루어져 있다. 25°C 가역반응인 경우 전하(z)가 1일 때 두 피크전류(I_{pa} , I_{pc})가 나타내는 전압차 $\Delta E_p(E_a - E_c)$ 는 59 mV 로, 만약 전기화학적 반응의 가역성에 편차가 나타나면 그 전압차 ΔE_p 는 59 mV 보다 큰 값을 갖게 된다. 즉 ΔE_p 의 크기가 전극반응의 비가역성의 척도로 자주 이용되는데, 이 가역성의 정도는 사용되는 전극재료에 따라 차이가 난다. 이와 같은 가역성을 이용하여 탄소와 흑연 재료에서 산화환원 이온의 전기화학적 거동에 대해 조사한 내용은 여러 곳에 보고되어 있다[9, 10].

세 종류의 탄소전극의 표면에서 측정된 변전위 전류전압곡선(cyclic voltammogram)을 Fig. 3에 나타냈으며, 이 곡선에서 얻어진 결과를 Table 2에 정리하였다. 변전위 전류전압곡선으로 비교한 결합제 첨가량에 따른 전기화학 거동은 모두 유사하게 나타났으나, 산화 환원 피크 전류값(I_{pa} , I_{pc})과 두 피크 전위차($E_a - E_c$)로 나타나는 비가역 척도는 각기 다르게 나타났다. 비가역 척도가 59 mV 에 비교적 일치하는 5 mV/sec 의 변전위 속도에서 YBD-like grade carbon 전극의 경우 I_{pa} 와 I_{pc} 가 각각 $79.48 \mu\text{A}$ 와 $-81.23 \mu\text{A}$ 의 피크전류 값을 보였으며, YBD grade carbon 전극은 각각 $84.62 \mu\text{A}$, $-85.14 \mu\text{A}$, P2X grade carbon 전극은 각각 $90.7 \mu\text{A}$, $-95.15 \mu\text{A}$ 로 조사되었다. 즉 P2X grade carbon, YBD grade carbon, YBD-like grade carbon 전극의 순서로 피크전류값이 큰 것으로 나타났다. Fig. 2에서 기공 크기와 분포가 특이하게 나타난 YBD-like grade carbon 전극의 경우는 다른 전극과 비교하여 $200 \mu\text{m}$ 이상의 기공만 존재하고 기공 개체수는 상당히 감소된 형태의 전극 표면조직을 보여 기공율 특성은 다소 우수하지만, 그 비표면적은 비교적 작은 전극으로 판단되었다. YBD-like grade carbon 전극과는 다른 표면조직을 가지고 있는 P2X grade carbon

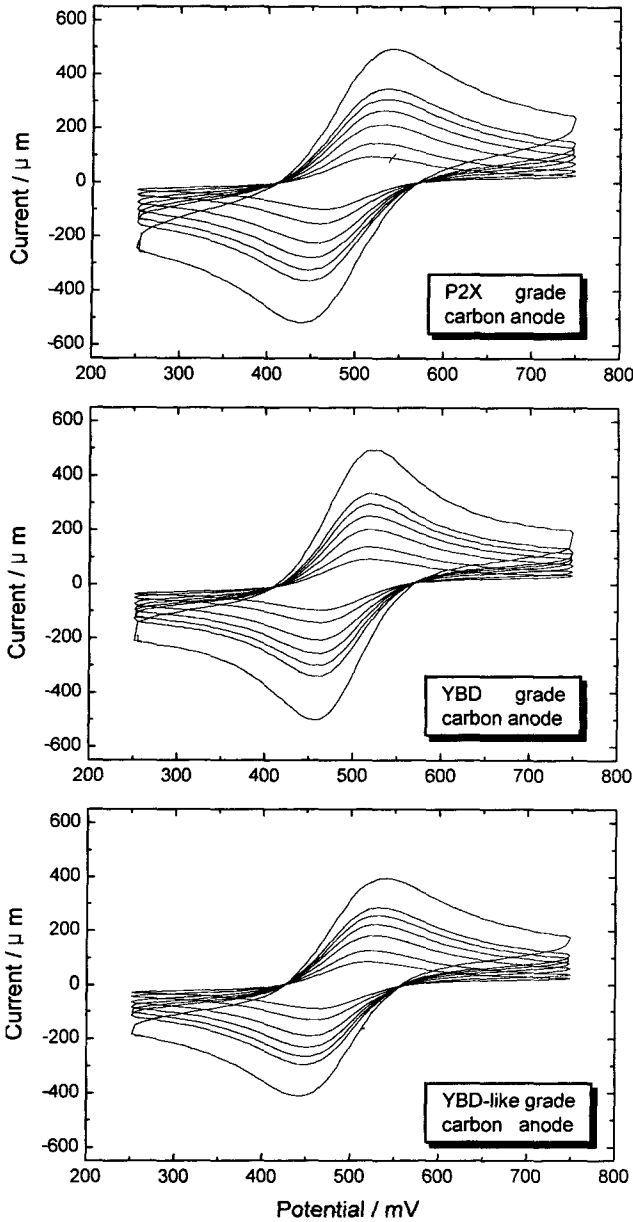


Fig. 3. Cyclic voltammograms for 1.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ on various carbon anodes in 0.5 M K_2SO_4 solution.

전극과 YBD grade carbon 전극은 피크전위가 비슷한 경향을 보였지만, 수 μm ~30 μm 와 400 μm ~500 μm 의 기공 분포를 가진 P2X grade carbon 전극의 경우에 비표면적의 크기를 의미하는 피크전류값이 다소 크게 나타났다.

비가역적 특성을 의미하는 두 피크의 전위차(ΔE_p)를 비교하면 단축직경이 200 μm 이상인 기공이 다수 분포하는 YBD-like grade carbon과 P2X grade carbon 전극이 비교적 비가역적인 것으로 나타났다. YBD grade carbon 전극은 변전위 속도의 증가에 대해서도 전해액 속에서 두 이온의 화학종이 가역적으로 반응하는 정도가 양호한 것으로 나타나서 YBD grade carbon 전극의 상 경계면에서는 보다 높은 capacitance가 예상되었다.

Table 2

Voltammetric data for 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ with various carbon anodes prepared by changing binder contents in 0.5M K_2SO_4

Carbon anode	Scan rate (mV/sec)	Anodic dir.		Cathodic dir.		ΔE_p (mV)
		Ea (mV)	Ipa (μA)	Ec (mV)	Ipc (μA)	
P2X grade	5	523	90.7	463	-95.2	60
	10	526	140	457	-148	69
	20	531	207	453	-222	78
	30	533	259	451	-279	82
	40	534	302	447	-324	87
	50	536	338	447	-364	89
YBD grade	100	542	479	438	-513	104
	5	519	84.6	460	-85.1	59
	10	520	127	460	-131	60
	20	520	189	460	-190	60
	30	520	236	459	-241	61
	40	521	278	457	-282	64
YBD-like grade	50	521	315	457	-320	66
	100	525	475	457	-487	68
	5	521	79.4	460	-81.2	61
	10	526	117	458	-122	68
	20	528	167	455	-175	73
	30	532	203	451	-214	81
	40	532	233	450	-244	82
	50	532	260	449	-273	83
	100	537	360	442	-376	95

* Pick current Ipa and Ipc, pick potential Ea and Ec. For a reversible system expected $\Delta E_p = 59$ mV for 25°C and $z = 1$. Potential vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 0.9 cm^2 geometric electrode surface.

3.2.2. 한계확산전류밀도

탄소전극 계면에 순간적으로 일정한 과전압을 부하할 때 부하된 과전압이 전극표면의 변화를 초래하지 않는 적은 양이라면 전극표면 근처의 화학종은 점차 고갈되어지며(즉 $\lim C^S \rightarrow R$ 0), Nernst 확산층과 Fick의 1, 2법칙에 의해 임계확산전류밀도, j_{lim} ,는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$j_{\text{lim}} = \frac{nFDC^0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (3)$$

여기에서

t = time, sec

n = equivalents, mole⁻¹

F = faraday, coulombs

C⁰ = concentration, moles/cm³

D = diffusion coefficient, cm²/sec

또한 $j_{\text{lim}} = I/A$ 이므로 실제 수용액과 접촉되어 반응이 일어나는 계면의 면적은 아래의 식을 통해 구할 수 있다.

$$A_{\text{reaction}} = \frac{I\sqrt{\pi Dt}}{nFDC^0} \quad (4)$$

즉, A_{reaction} 는 식(4)에 의해 실험에서 측정된 I 와 t , 알려져 있는 상수 n , F , D 와 C_0 를 이용하여 계산할 수 있다. 또한 전극의 기하학적인 면적과 실제 수용액과 접촉되어 반응되는 면적의 비 r 은 아래 식(5)를 통해 결정할 수 있다.

$$r = \frac{A_{\text{reaction}}}{A_{\text{geo}}} \quad (5)$$

따라서 1 mM의 ferricyanide와 ferrocyanide 이온이 첨가된 0.5 M K_2SO_4 용액 속의 탄소전극에 50 mV의 양극 과전압을 부하한 후 일정 시간동안 유지할 경우 탄소전극 계면에서 $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 산화가 진행되며, 산화반응의 진행과 더불어 전류밀도는 계면에서 화학종이 고갈됨에 따라 점차 감소하게 된다.

식(3)의 $I-t$ 전이방법을 이용하기 위해서는 전극반응이 확산과정에 의해 제어 되어야 하며, 전극반응이 확산과정에 의해 지배될 경우 Cottrell 식과 관련되어 $It^{1/2}$ 은 시간 t 에 대해 일정한 상수값을 나타내야 된다[11, 12]. Fig. 4는 세 종류의 탄소전극에 50 mV의 양극 과전압을 부하하여 30초간 유지하는 동안 변화하는 전류밀도를 시간에 대해 나타낸 측정결과와 시간변화에 대한 $It^{1/2}$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 측정시간이 길어지면 용액의 자연대류 현상에 의하여 확산지배의 반응에 영향을 줄 수 있으므로 이 결과는 이러한 영향을 배제하기 위하여 10초 사이의 변화에 대하여 $It^{1/2}$ 의 변화를 나타내었다. P2X grade carbon 전극의 경우 시간변화에 따른 $It^{1/2}$ 의 값은 $178 \mu A \cdot s^{1/2}$ 나타났고, YBD-like grade carbon과 YBD grade carbon 전극은 각각 $134 \mu A \cdot s^{1/2}$, $146 \mu A \cdot s^{1/2}$ 로 나타났다. 이러한 시간변화에 의한 $It^{1/2}$ 값은 약간의 편차를 나타내기는 했으나 대체로 1차 선형의 비례관계로 나타났다. K_2SO_4 용액에서 ferrocyanide의 확산계수[9]는 $D(Fe(CN)_6^{4-}) = 6.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이며 $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 농도는 $10^{-6} \text{ moles/cm}^3$ 이므로 식(5)를 통해 결정되는 전극의 기하학적인 면적과 실제 수용액과 접촉되어 반응하는 면적의 비 r 은 YBD-like grade carbon의 경우 1.09, YBD grade carbon의 경우 1.19, P2X grade carbon의 경우는 1.45으로 나타나 YBD-like grade carbon과 YBD grade carbon에 비해 P2X grade carbon 전극 경우가 기하학적 표면적에 비해 실제적으로 수용액에서 반응되는 전극면적이 약 1.5배 정도 크게 나타났다. 이러한 전극의 반응 면적비는 전극 표면적의 기공 크기 및 분포형태에 크게 영향을 받는 것으로서, 이미 Fig. 3과 Table 2에서 설명된 것과 같이 전극의 전기적 특성 차이가 전극의 반응 표면적, 결국 전극표면의 기공 상태와 관련성이 있음을 다시 잘 설명해 주고 있다. 그러나, 탄소전극의 경우에는 기공의 크기와 분포형태에 따라 수용액이 기공내부로 완전히 침투하지 못하며, 또한 전해

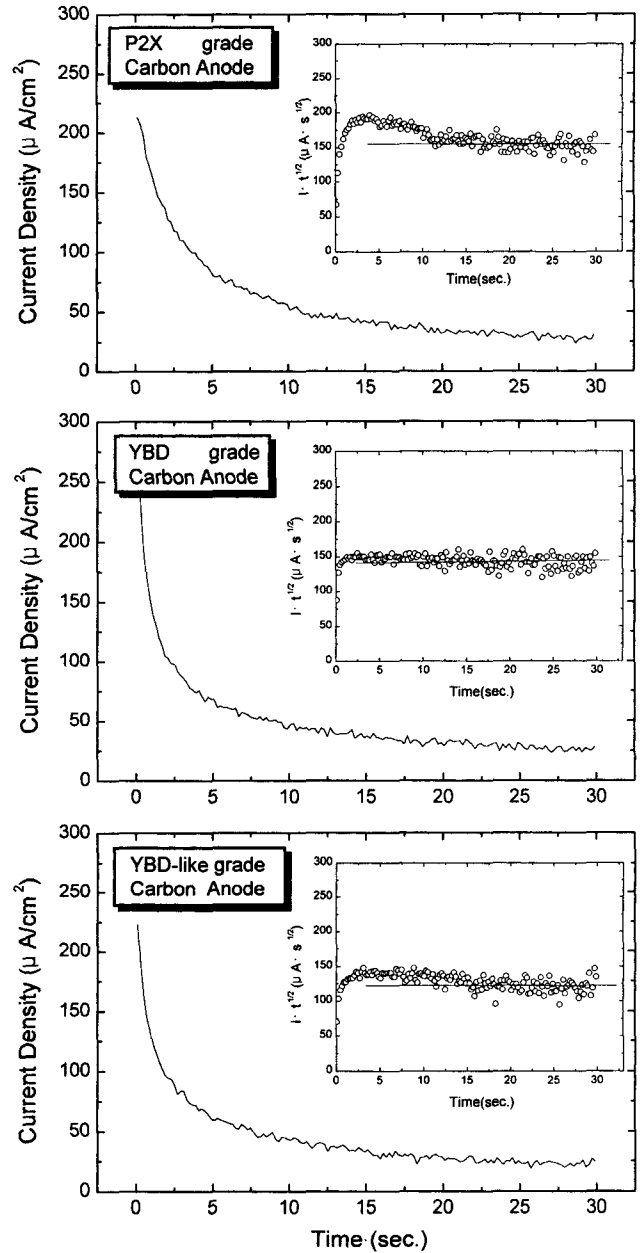


Fig. 4. The Change of current and $It^{1/2}$ with time on various carbon anodes obtained at constant anodic overpotential of +50 mV in 0.5 M K_2SO_4 solution with 1 mM ferri and ferrocyanide at 25°C (pH 6.44).

액의 농도가 묽을 경우가 진할 경우에 비해 수용액이 기공 내부로 쉽게 침투하는 등 실험조건에 따라 전극반응 결과에 차이가 있기 때문에 이러한 전극의 반응 면적비는 실험에 사용된 실제적인 전극의 비표면적을 의미하지는 않는다.

3.2.3. 불소 전해

탄소전극을 양극으로 사용하여 85°C의 용융 $KF \cdot 2HF$ 전해액에서 불소 전해특성을 조사한 결과를 Fig. 5에 변

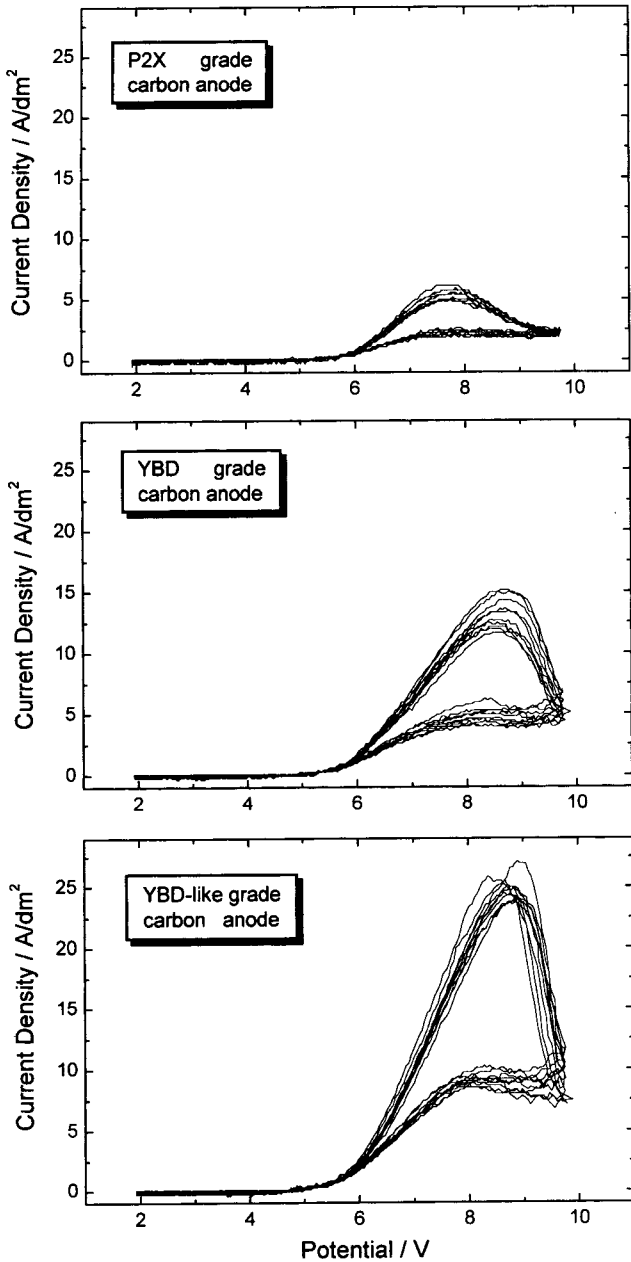
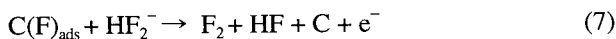
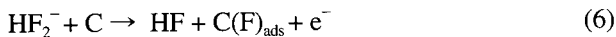


Fig. 5. Cyclic voltammograms for various carbon anodes in Molten $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ electrolyte at 85°C .

전위 전류전압곡선으로 나타내었다. Fig. 5에서는 전압의 증가와 더불어 4~6 V에서부터 전류밀도가 서서히 증가를 하면서 불소 전해가 시작되고 8 V 부근에서 전류밀도가 가장 큰 정점을 나타내는 임계전류밀도가 나타났다. 이 전압 구간 사이에서 발생하는 전극반응은 다음과 같은 반응 메커니즘으로 진행된다[15, 16].



이러한 과정이 지나 전압이 더욱 증가하여 8 V 부근을

지나면 전류밀도는 급격한 감소를 보이고 있다. 이러한 현상은 비전도성 불소 기체가 과다하게 생성됨과 더불어 탄소전극 표면과의 반응에 의한 공유결합성 불화탄소화합물이 형성되어 전해액과 접촉하는 전극면적을 감소시켜 나타나는 현상으로 알려져 있다[6, 15, 16]. Fig. 5에서 YBD-like grade carbon 전극의 경우 가장 높은 26.62 A/dm^2 의 임계전류밀도를 보였으며, YBD grade carbon과 P2X grade carbon 전극이 각각 12.71 A/dm^2 , 4.91 A/dm^2 의 임계전류밀도를 보였다. 이것은 YBD-like grade carbon 전극의 기공이 전극표면에서 생성된 불소 기체의 이탈을 용이하게 할 만큼 충분히 커서 전해효율이 높은 것으로 여겨진다. P2X grade carbon 전극은 기공 내에서 생성된 불소의 이탈이 용이할 만큼 거대한 기공이 존재하지만, $30 \mu\text{m}$ 미만의 기공이 분포하는 표면 조직도 가지고 있어서 생성된 비전도성 불소 기체가 전극 표면에 존재하는 미세 기공 위에 응착하여 전해의 유효 면적을 감소시켰으리라 예상되었다. 또한 YBD grade carbon 전극의 경우는 P2X grade carbon 전극보다 그 기공 직경이 다소 큰 기공을 가지고 있어 일부의 기체는 전극 표면 위에 응착되지만 대다수의 생성된 기체는 표면으로부터 쉽게 이탈되기 때문에 P2X grade carbon 전극보다 전해효율이 훨씬 좋게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결 론

전해용 탄소전극의 계면 미세구조가 전극특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 기공조직의 차이가 있는 탄소재료인 YBD-like grade carbon, P2X grade carbon, YBD grade carbon을 양극으로 이용하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 실험을 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 세 종류의 탄소전극은 부피밀도와 기공율에서 비교적 유사한 수치를 나타냈지만, 그 표면에는 다양한 형태의 기공이 분포되어 있었다. YBD-like grade carbon 전극에는 직경 $200\sim 300 \mu\text{m}$ 의 기공이, P2X grade carbon 전극에는 직경 수 $\mu\text{m}\sim 30 \mu\text{m}$ 과 $400\sim 500 \mu\text{m}$ 정도의 기공이, YBD grade carbon 전극에는 직경 $10\sim 50 \mu\text{m}$ 와 $100\sim 150 \mu\text{m}$ 정도의 기공이 분포하는 서로 다른 표면구조를 가지고 있었다.

2) 변전위 전류곡선에서는 YBD-like grade carbon, YBD grade carbon, P2X grade carbon 전극의 순서에 따라 산화 환원 피크전류의 크기가 증가하였다. 가장 높은 피크전류를 나타낸 P2X grade carbon 전극은 YBD grade carbon 전극, YBD-like grade carbon 전극과 비교하여 각각 7%와 23% 높게 나타났다. 비가역성의 척도인 산화 환원 피크 전위차를 기준으로 보면 YBD grade carbon 전극이 가장 우수한 가역성을 보였고 나머

지 두 탄소전극은 유사한 정도의 비가역성을 보였다. 이러한 피크전류와 두 피크 전위차는 탄소전극 표면에 존재하는 기공의 크기 및 분포에 기인하는 것으로서 피크 전류가 높은 P2X grade carbon 전극의 경우 실질적인 표면적이 넓었음을 의미했다.

3) 한계확산전류밀도를 통하여 조사된 반응면적의 비율 r 은 YBD-like grade carbon의 경우 1.09, YBD grade carbon의 경우 1.19, P2X grade carbon의 경우 1.45로 나타나서, P2X grade carbon 전극 경우가 YBD-like grade carbon과 YBD grade carbon에 비해 실제적으로 수용액에서 반응하는 전극면적이 매우 크게 나타났다. 이러한 전극의 반응면적 비는 전극 표면적의 기공 크기 및 분포형태에 크게 영향을 받을 수 있었다.

4) 불소 전해특성에서는 기공 내에서 생성된 불소 기체의 이동이 원활하다고 여겨지는 비교적 커다란 기공을 가진 YBD-like grade carbon 전극의 경우 26.62 A/dm^2 의 높은 임계전류밀도를 보였고, 표면에서 생성된 불소 기체가 기공 위에 응착할 것이라 여겨지는 $30 \mu\text{m}$ 미만의 기공크기가 존재하는 P2X grade carbon 전극의 경우는 4.91 A/dm^2 의 가장 낮은 임계전류밀도를 보였다. 기공 크기가 상대적으로 중간정도에 해당하는 YBD grade carbon 전극의 경우는 12.72 A/dm^2 의 임계전류밀도를 보였다.

참 고 문 헌

- [1] 小林和夫, 改訂 炭素材料入門 (The Carbon Society of Japan, Japan, 1984) p. 99.
- [2] H.J. Oh, J.H. Lee, Y.H. Lee and Y.S. Ko, A study on the electrochemical behavior of carbon material with compact surface using impedance spectroscopy, *J. K. Chemical Soc.* 40 (1996) 308.
- [3] N. Watanabe, *Graphite Fluorides* (Elsevier Science Pub., 1988) p. 1.
- [4] T. Nakakima, *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon materials* (Macel Dekker Inc., New York, 1995) p. 251.
- [5] Allen J. Bard; *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (Macel Dekker Inc., New York, 1976) p. 103.
- [6] H. Groult, D. Devilliers, M. Vogler and M. Chemla, Modification of carbon electrodes by a nitrate-based treatment, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 870.
- [7] W.V. Childs and G.L. Bauer, Improvement in fluorine generation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2286.
- [8] L. Bai and B.E. Conway, Electrochemistry of anodic F₂ evolution at carbon electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 839.
- [9] R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [10] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry* (Interscience Publishers Inc.:New York, 1954) p. 119.
- [11] I. Hu, D.H. Karweik, T.J. Kuwana, *Electroanal. Chem.* 188 (1985) 59.
- [12] H.E. Zittel and F.J. Miller, *Analy. Chem.* 37, N2 (1965) 200.
- [13] M.R. Wightman, M.R. Deakin, P.M. Kovach, W.G. Kuhr and K.J. Stutts, Methods to Improve Electrochemical Reversibility at Carbon Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 1578.
- [14] M.R. Deakin, K.J. Stutts and R.M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* 182 (1985) 113.
- [15] N. Watanabe, The formation reaction of fluorinated graphite, *Denki Kagaku* 31 (1963) 756.
- [16] T. Nakajima, *J. Fluor. Chem.* 40 (1988) 407.
- [17] H. Groult, S. Durand-Yidal, D. Devilliers and F. Lantelme, Kinetics of fluorine evolution reaction on carbon anodes, *J. of Fluorine Chem.* 107 (2001) 247.