

## 조밀한 표면조직을 갖는 탄소재료의 Impedance Spectroscopy를 통한 전기화학적 거동의 해석

吳翰俊\* · 李鍾篔<sup>†</sup> · 李煥勳<sup>†</sup> · 高永信<sup>‡</sup>

\*한서대학교 재료공학과

<sup>†</sup>한서대학교 화학과

<sup>‡</sup>서울교육대학교 과학교육과

(1995. 11. 7 접수)

## A Study on the Electrochemical Behavior of Carbon Material with Compact Surface Using Impedance Spectroscopy

Han Jun Oh\*, Jong Ho Lee<sup>†</sup>, Young Hoon Lee<sup>†</sup>, and Young Shin Ko<sup>‡</sup>

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

<sup>‡</sup>Department of Science Education, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea

(Received November 7, 1995)

**요 약.** Impedance spectroscopy를 통하여 조밀한 표면조직을 갖는 glassy carbon과 PVDF 합성흑연의 표면에 대한 전기화학적 거동을 조사하였다. 이들 두 탄소재료는 모두 전압에 대한 높은 Faraday-임피던스 의존성이 나타났으며, 이를 평가하기 위한 등가회로는 PVDF 흑연의 경우 glassy carbon의 등가회로에 소수성 결합제에 의한 저항과 축전용량이 추가된 형태로 나타났다. 또한 이들 재료는 표면의 차이로 인한 전기화학적 거동의 차이도 나타났다.

**ABSTRACT.** The electrochemical behavior of glassy carbon and PVDF synthesis graphite materials with compact surface have been characterized by impedance spectroscopy. The Faraday-impedance both carbon materials were depended highly on polarization and the difference of electrochemical behavior accord to structure of surface between glassy carbon and synthesis graphite was represented, in these evaluated equivalent circuits, PVDF synthesis graphite was indicated with form that is added resistance and capacitance by the hydrophobic binder to glassy carbon equivalent circuit.

### 서 론

Glassy carbon은 불완전한 흑연 층간구조로 인하여 산과 알칼리 용액에서 우수한 내식성을 가지고 있으며, 특히 높은 기계적 경도와 양호한 전기 전도성 등이 있다. 또한 glassy carbon은 다른 탄소재료들에 비하여 전기화학적 측정을 위해 가장 넓은 전압 범위를 가지고 있으며, 특히 양극방향으로는 백금보다 더 넓은 전압이용범위를 가지고 있다.

이러한 장점들을 바탕으로 glassy carbon은 Implant를 위한 재료로서, 또는 전해유기합성을 위한

전극으로서 많이 이용되어져 왔다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 높은 경도로 인하여 기계적 가공이 쉽지 않다는 단점이 있다. 이러한 단점의 보완을 목적으로 전기화학분야에 있어 새로운 대체재료의 사용가능성이 연구되고 있는 추세이며, 그 중의 하나로서 Fluor Polymer가 결합제(binder)로서 첨가된 인조 흑연의 전기화학적 특성을 glassy carbon과 비교하여 검토하였으며, 특히 본 연구에서는 주로 임피던스를 통한 전기화학적 거동에 관하여 연구하였다.

일반적으로 임피던스는 두 가지 방법으로, 즉 실수부와 허수부를 통하여

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

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

또는 임피던스의 크기와 위상차를 통하여

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

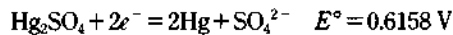
이며  $|Z| = \hat{U}/\hat{I}$  그리고  $\phi = \arctan[\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)]$ 로 나타낼 수 있는데 본 연구에서는 여러 가지의 장점에 의하여 주파수에 로그를 취한 값  $\ln f$ 를 함수로서  $\phi$ 와  $\ln|Z|$ 에 대한 값을 나타내는 BODE-Diagram을 통하여 전기화학적 거동을 분석하였다.

### 실 험

**재 료.** 본 실험에 사용된 시편은 glassy carbon과 Flour 수지가 첨가된 합성그래파이트이며 모두 독일의 Sigri사에서 제조한 것을 사용하였다. 이것을 직경 32 mm의 원판모양으로 작업전극(working electrode)를 제작하였으며, 측정을 위한 시편의 기하학적 표면적은 2 cm<sup>2</sup>이며 이것을 최종 Emery paper #1200까지 연마 후 시편으로 사용하였다.

**전해액.** 전해액으로 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 각각 1 mM의 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 이온이 첨가된 용액을 사용하였다. 전해액 제조를 위해 탈이온수를 이용하였으며 모든 시약은 Merck제(GR grade, Germany)를 사용하였다.

**기준전극.** 기준전극으로서 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전극을 이용하였으며 측정시의 확산전위차를 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, 표준수소전극에 대한 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 기준전극의 전압은 전해질의 활동도  $a = \gamma_{\pm} c$ 에 의한 Nernst식  $E = E^\circ - RT/(nF) \ln(\gamma_{\pm} c)$ 에 따라 25°C, 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의  $\gamma_{\pm} = 0.261$ 를 통해서 표준 수소전위로 나타낼 수 있다. 따라서,

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

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

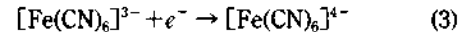
**임피던스 측정.** 재료의 표면 특성을 알기 위해 변전위(Potential-dynamic) 전류전압곡선을 이용하였으며 임피던스 측정과 측정된 임피던스의 평가를 위하여 임피던스 측정기인 IM5d(Zahner-Elektrik, Kronach)를 사용하였다. 사용된 주파수의 범위는 10 mHz~100 kHz이며 3전극계에서 모든 측정이 이루어졌다. 이렇게 측정된 임피던스 스펙트럼은 적합한 등가회로를 통하여 평가된 부분 임피던스들의 파라미터들로 나타냈으며 이들 측정평가된 데이터가 Table 2~5에 인용되었다.

### 결과 및 고찰

**변전위 전류 전압 곡선.** 실온에서 전기화학적 거동의 차이를 보기 위해 1 mM의 산화환원 이온 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>이 첨가된 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 변전위 전류 전압 곡선을 얻었다. 여기서 상당히 높은 전도성염의 농도가 존재되어 있으므로 전극 표면 근처의 산화 환원 쌍이온들의 전달은 단지 농도기울기에 의한 확산에 의하여 진행된다. 이때 전압의 주사속도는

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

전압범위(동일 용액중의 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전극에 대해)는 200 mV부터 800 mV 사이에서 측정했다. 이 전압 범위에서 전극 반응으로 산화환원 반응이 진행되며, 음극반응은 아래와 같다.



이 조건하에서 변전위 곡선은 단지 전극 표면으로의 반응물들의 확산, 이중층의 전하, 전하이동반응의 진행에 의해서만 영향을 받는다. 이 두 가지 탄소 재료에서 측정된 변전위곡선은 Fig. 1과 Fig. 2와 같으며 이 곡선에서 얻어진 결과는 Table 1에 나타났다. 변전위곡선(Fig. 1, 2)으로부터 glassy carbon과 PVDF 합성 흑연의 전기화학적 거동은 매우 비슷하게 나타나며, PVDF 합성흑연의 비전도성 고분자는 전하의 교환작용에는 거의 관여하지 않고 전기

화학적으로 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. PVDF 합성 흑연의 경우 전극표면이 부분적으로 소수성(hydrophobic) 결합제로 막혀있기 때문에 Table 1에서 glassy carbon에 비해 피크전류가 약 20% 낮게 나타난다. Glassy carbon의 경우 피크전압간의 거리가 62 mV로 나타나는 것으로 미루어 glassy carbon상에서 산화 환원 반응은 거의 가역적으로 진행되지만, PVDF 합성 흑연의 경우는 피크전압 사이의 거리가 89 mV로서 glassy carbon에 비해 가역성이 작게 나타난다.

**Glassy carbon에서 나타난 임피던스 스펙트럼의 평가.** 본 실험의 모든 스펙트럼들은 모두 상온(18 °C)에서 측정되었으며 음극 분극의 경우는 490 mV에서 390 mV 범위, 양극 분극의 경우는 486 mV에서 575 mV 범위에서 10 mV 간격으로 측정하였다. 이때 측정된 임피던스 스펙트럼은 Fig. 3과 4에 나타내었다. 이 그림에서 음극과 양극 분극이 증가될수록 스펙트럼은 뚜렷한 변화를 보여준다. 모든 스펙트럼들의 위상차는 주파수가 낮아질수록  $\phi = -45^\circ$

로 수렴하고 있다. 이것은 낮은 주파수의 경우 Warburg-임피던스가 커다란 영향을 미치고 있기 때문이며, 그 원인은 전하이동반응에 관여하는 물질들이 확산지배(diffusion controlled)에 의하여 낮은 농도로 되었기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 스펙트럼들의 평가는 Fig. 5의 모델을 통하여 정확히 평가되어졌다. 평가모델은 모두 5개의 파라미터를 갖는 4개의 임피던스 엘리먼트로 구성되어 있다. 이 평가 모델은 간단히 페리데이-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.

여기서 페리데이-임피던스로는 전하이동 반응에 대한 저항인  $R_1$ 과 산화 환원이온의 확산과정을 나타내는 Warburg-임피던스가 직렬로 연결되었으며 이중층에 대한 용량 임피던스로는, 용량  $C_1$ 와 loss angle  $\alpha = \beta$ ,  $90^\circ$ 의 두 파라미터에 의존하는 loss capacity<sup>12</sup>을 포함하고 있으며 이 모델에서 나타난 임피던스 파라미터의 의미는 아래와 같다.

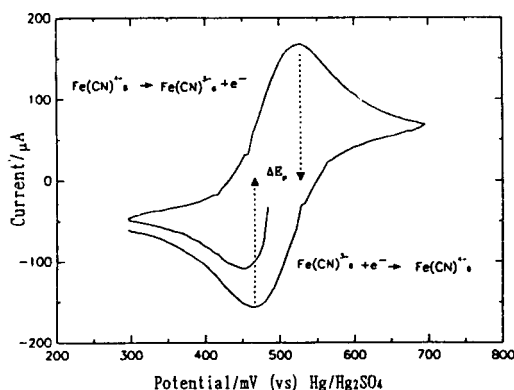


Fig. 1. Cyclic voltammograms for 1.0 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  on glassy carbon in 0.5 M  $K_2SO_4$  at a sweep rate  $\pm 6 \text{ mVs}^{-1}$ .

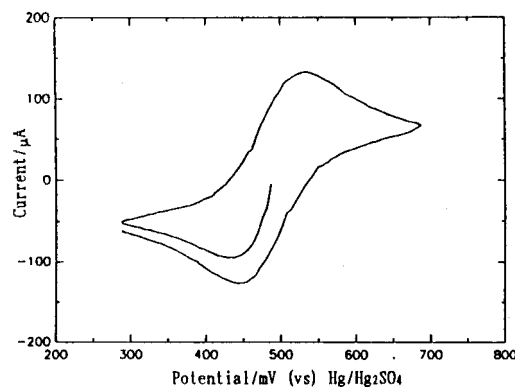


Fig. 2. Cyclic voltammograms for 1.0 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  on PVDF mixed graphite in 0.5 M  $K_2SO_4$  at a sweep rate  $\pm 6 \text{ mVs}^{-1}$ .

Table 1. Voltametric data for 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  with glassy carbon and PVDF mixed graphite in 0.5 M  $K_2SO_4$ . Pick current  $I_{pa}$  and  $I_{pc}$ , pick potential  $E_a$  and  $E_c$ . For a reversible system expected  $E_a - E_c = 58 \text{ mV}$  for 25 °C and  $z=1$ . Potential vs.  $Hg/Hg_2SO_4$ ,  $2 \text{ cm}^2$  geometric electrode surface

Electrode	Anodic dir.		Cathodic dir.		Reversible potential (mV)	$E_a - E_c$ (mV)
	$E_a$ (mV)	$I_a$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_c$ (mV)	$I_c$ ( $\mu\text{A}$ )		
Glassy carbon	527	167	465	-156	496	62
PVDF mixed graphit	534	133	445	-126	489	89

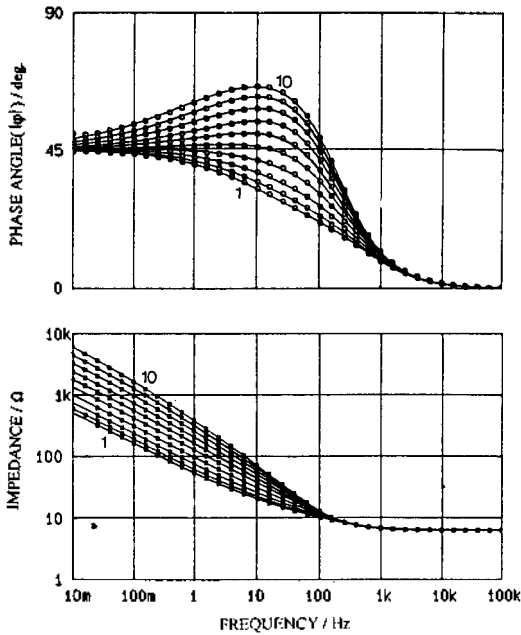


Fig. 3. Impedance spectrum on glassy carbon in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with redox couple at cathodic polarization (curve number, potential, current. in Table 2).

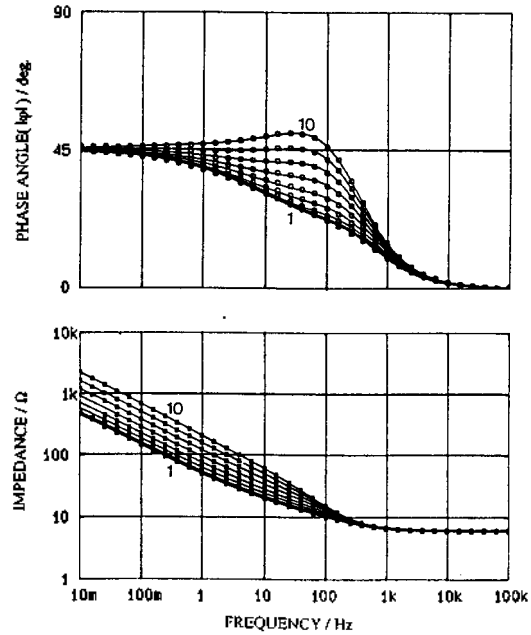


Fig. 4. Impedance spectrum on glassy carbon in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with redox couple at anodic polarization (curve number, potential, current. in Table 3).

전하이동 저항( $R_1$ ). 전하이동 반응에 대한 저항은



이며 임피던스 엘리먼트로서 하나의 저항으로 연결될 수 있다. 전하이동 전류는 양극부분전류( $I_{Da} > 0$ )와 음극( $I_{Dc} < 0$ )의 중첩으로 구성되어 있다.

$$I_D = I_{Da} + I_{Dc} \quad (5)$$

평형일 경우  $I_D = 0$ 이며 이때 흐르는 양극부분전류를 교환전류  $I_0$ 라 한다. 식 (5)에 따라

$$I_0 = I_{Da}(I_D = 0) = -I_{Dc}(I_D = 0) \quad (6)$$

이다. 만약  $I_D$ 가 Butler-Volmer 식<sup>3</sup>을 통한 전하이동 과전압( $\eta_D$ )으로 주어진다면 부분 전압은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} I_{Da} &= I_0 \exp[azF/RT\eta_D], \\ I_{Dc} &= -I_0 \exp[-(1-\alpha)zF/RT\eta_D] \end{aligned} \quad (7)$$

전하이동전하가  $z$ (식 (5)에 의한 전해질내의 전극의 이동반응의 진행된 과정에 있어서 전이된 엘리먼트

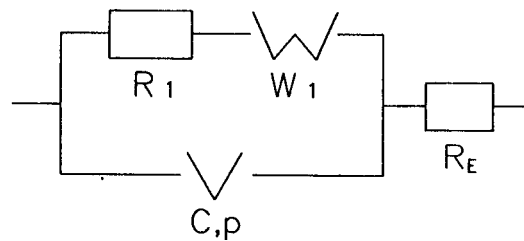


Fig. 5. Model (model A) for evaluation of the spectra at glassy carbon.

전하수)와 전하이동 계수  $\alpha$ (계수범위  $0 < \alpha < 1$ , 주로  $\alpha \approx 0.5$ )를 갖는  $I_0$ 는 전해질 내에서 용해된 반응쌍  $S_{ox}$ 와  $S_{red}$ 의 전극표면에서 형성되는 농도  $c_{x=0}(S)$ 에 직접적으로 의존된다.

$$I_0 = I^0 [c_{x=0}(S_{ox})/c(S_{ox})]^\alpha [c_{x=0}(S_{red})/c(S_{red})]^{1-\alpha} \quad (8)$$

여기서  $c(S)$ 는 용액의 내부에서 주어지는 농도이고  $I^0$ 는 이 농도에서 주어지는 안정한 교환 전류이다. 전하이동 저항은  $\eta_D$ 에 의한 미분(differential) 저항으로 정의된다.

$$R_D(\eta_D) = \frac{\partial \eta_D}{\partial I_D} \quad (9)$$

평형 상태에서는( $\eta_D=0$ ) 식 (5)와 (7)에 의해

$$R_D(\eta_D=0)=RT(zF)^{-1} I_0^{-1} \quad (10)$$

이다. 임의의 이동 과전압의 경우는 아래와 같이 된다.

$$R_D(\eta_D)=RT(zF)^{-1} [\alpha I_{Da}(\eta_D)+(1-\alpha)I_{Dc}(\eta_D)]^{-1} \quad (11)$$

**확산을 통한 반응관련물질의 운반(Warburg-임피던스  $W_1$ ).** 확산계수  $D$ 를 갖는 반응종  $S$ 의 확산시, 교류 전압을 부하하였을 경우에는, 전극 표면 근처에서 주기성을 갖는 농도의 변화가 나타나며, 그 농도는 표면으로부터 거리가 멀어짐에 따라 대칭적으로 0으로 접근한다. 무한확산의 경우, 농도 파장의 침투깊이  $\delta_c=(2D/\omega)^{1/2}$ 가 (그것의 진폭은 지수적으로 감소된다) Nernst 확산 층두께  $\delta_N$ 에 비해 무시될 수 있다면,

$$\delta_c=(2D/\omega)^{1/2} \ll \delta_N,$$

농도 임피던스  $Z_C$ 는 페러데이-임피던스에 기여하는 Warburg-임피던스<sup>4</sup>의 형태로 다음과 같이 나타난다.

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

$\tan\phi=\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)$ 에서  $\text{Im}(Z_W)=-\text{Re}(Z_W)$ 이므로,  $\tan\phi=-1$ 이고 위상각은 일정하여,  $\phi=-\pi/4=-45^\circ$ 로 된다.

Warburg-파라미터  $W$ 는 분극을 통하여 변하는 다음과 같은 인자에 의존되며,

(1) 전극표면( $x=0$ )에서 확산되어지는 종  $S$ 의 농도  $c_{x=0}$ 와

(2) 부분전류  $I_{Da}$ 와  $I_{Dc}$ 에 의존되며,  $I_D^*$ 는 확산종  $S$ 에 대한 부분전류  $I_{Da}$ 와  $I_{Dc}$ 에 의존되며, 그의 비화학양론적 계수  $\nu$ , 부분반응차수  $\rho$ , 전극면적  $A$ , 확산계수  $D$ 를 가지고 표현될 수 있다.

$$W=\frac{|\nu|\rho RT}{z^2 F^2 c_{x=0} D^{1/2} A} a, \quad a=\frac{|I_D^*|}{\alpha I_{Da}+(1-\alpha)|I_{Dc}|} \quad (12)$$

**용량 임피던스.** 지금까지 대부분 전해질 내에서 전극표면의 임피던스 스펙트럼측정 분석시 전기적 이중층과 피막층에 대한 임피던스에 대하여 아래의 식을 적용시켜 왔다.

$$Z_C=(i\omega C)^{-1} (C=\epsilon_s \epsilon_r A/\delta, \omega=2\pi f), \quad \phi=-\pi/2=-90^\circ \quad (13)$$

그러나 위 식은 임의의 주파수  $f$ 에 대해, 표면적  $A$ , 두께(평판들의 거리)  $\delta$  그리고 유전상수  $\epsilon=\epsilon_s \epsilon_r$ 를 갖는 이상적 평판콘덴서의 경우에만 유효하며, 이 식에 대한 가정은 두 밀면과 평행한 동등전위 표면 사이에 균일한 유전체가 전제되어야 한다. 그러나 대부분의 표면 피막층이 위에서 언급된 이상적인 조건을 만족시키지 못하는 경우 용량 임피던스에 관한 표현<sup>5</sup>은 식 (13) 대신에 다음의 식 (14)로 나타내어야 하며, 이것은 일정한 위상<sup>6</sup>을 갖는 loss capacitance와 일치한다.

$$\phi=-90^\circ \cdot (1-p), \quad (0 \leq p \leq 0.5) \\ Z_V=(\omega_p C)^{-1} \cdot (j\omega/\omega_p)^p, \quad (\omega_p=2\pi s^{-1}) \quad (14)$$

이 임피던스는  $-90^\circ$ 로부터 작은 크기의 차이가 나는 위상각을 나타내며, 대부분 주파수가 감소할수록 축전용량이 상승하는 경향을 나타낸다. 여기서 천이 주파수  $f_0$ 는 임의로 선택되며  $f=f_0$ 일 때 loss free capacitance와 loss capacitance의 크기는 일치된다. 이때  $p>0$ 의 경우에는  $C_V$ 의 크기는  $f_0$ 의 크기에 의존되며,  $p$ 값이 커질수록 이것을 통한 축전용량  $C$ 의 고유의 물리적 의미는 소실되어진다. 이러한 축전용량의 거동과 일반적인 순수한 축전용량의 거동과의 차이는 불균일하고 fractal한 전극표면<sup>7,8</sup>에 의해 나타날 수 있다. 그러나 파라미터  $C$ 값은 다소 복잡하지만 주파수에 의존하는 loss angle을 갖는 모델(예: Young-임피던스)<sup>9</sup>을 사용했을 경우 그의 물리적 의미는 확실하게 나타난다. 또한  $p=0$ 이며  $C_V=C$ 의 경우는 순수한 축전용량으로 나타난다.

Glassy carbon의 경우 위의 모델을 사용하여 평가한 파라미터들을 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 전하이동 저항  $R_1$ 은 처음의 약한 분극 상태에서는 일정하게 유지되다가 분극의 증가와 더불어 점차 감소되며 420 mV 이하의 전위에서는  $R_1$ 은 반응에 대해 어떤 역할도 할 수 없을 정도로 의미는 소멸된다. 이때 음극 분극이 증가될수록 Warburg-파라미터  $W_1$ 의 현저한 증가가 나타나며, 처음 486 mV의 경우  $130 \Omega s^{-1/2}$ 에서부터 396 mV의  $1670 \Omega s^{-1/2}$ 까지 현저한 상승을 나타냈다. 이것은 상경계에서  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 의 농도가 감소하는 것을 의미한다. 이것은

Table 2. Evaluated impedance parameter according to model A (Fig. 5) for a spectrum of glassy carbon at cathodic polarization in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with redox couple at 18 °C: potentiostatic controlled potential *E* vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cathodic current *I* at start measurement of the spectrum, mean deviation of phase angle Δφ, time *t* since start of measurement (measure duration for one spectra: 13~15 min)

No.	<i>t</i> h	<i>E</i> mV	<i>I</i> μA	<i>R</i> <sub>1</sub> Ω	<i>W</i> <sub>1</sub> Ωs <sup>-1/2</sup>	<i>C</i> μF	<i>p</i> %	<i>R</i> <sub>F</sub> Ω	Δφ °
1	0.0	486	0.46	4.9	129	125	17.0	6.27	0.11
2	0.5	474	-1.02	5.1	151	125	15.0	6.31	0.12
3	1.0	466	-2.02	6.1	191	126	13.2	6.35	0.18
4	1.5	456	-2.64	6.0	253	122	9.9	6.39	0.19
5	2.0	444	-2.80	3.5	344	111	6.6	6.42	0.12
6	2.5	435	-2.67	3.8	468	111	7.3	6.40	0.14
7	3.0	426	-2.67	2.7	627	108	7.7	6.31	0.14
8	3.5	415	-2.67	-	869	105	8.6	6.25	0.15
9	4.0	406	-2.60	-	1200	107	8.7	6.21	0.16
10	4.5	396	-2.58	-	1670	108	8.9	6.17	0.31

Table 3. Evaluated impedance parameter according to model A (Fig. 5) for a spectrum of glassy carbon at anodic polarization in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with redox couple at 18 °C: potentiostatic controlled potential *E* vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cathodic current *I* at start measurement of the spectrum, mean deviation of phase angle Δφ, time *t* since start of measurement (measure duration for one spectra: 13~15 min)

No.	<i>t</i> h	<i>E</i> mV	<i>I</i> μA	<i>R</i> <sub>1</sub> Ω	<i>W</i> <sub>1</sub> Ωs <sup>-1/2</sup>	<i>C</i> μF	<i>p</i> %	<i>R</i> <sub>F</sub> Ω	Δφ °
1	0.0	486	3.51	4.64	121	120	11.7	6.03	0.23
2	0.5	496	4.29	4.92	115	117	13.1	6.02	0.22
3	1.0	504	4.71	5.55	117	113	14.3	6.00	0.20
4	1.5	515	4.73	6.60	128	107	15.3	6.07	0.21
5	2.0	525	5.53	8.36	149	103	15.9	6.11	0.17
6	2.5	535	5.96	10.10	182	99	14.2	6.15	0.19
7	3.0	545	8.55	14.10	234	95	14.0	6.21	0.17
8	3.5	555	11.20	19.80	312	91	13.7	6.22	0.15
9	4.0	565	12.20	28.70	423	88	13.3	6.24	0.12
10	4.5	575	12.60	40.00	584	86	12.3	6.26	0.10

확산 전류의 의미로 해석할 수 있으며 따라서 반응시 흐르는 전류는 약 450 mV 이하의 전위에서는 전위에 큰 영향을 받지 않고 거의 일정하게 나타난다. 축전용량 *C*는 음극 분극의 증가와 더불어 약 10% 감소하며, 이때 loss capacitance factor는 17%에서 9%로 감소했다. 이때 전해질 저항은 일정하게 *R*<sub>F</sub>=6.31±0.03을 유지했다.

양극 분극의 경우(Table 3)도 측정된 임피던스 스펙트럼들의 곡선 형태는 음극 분극의 경우와 비슷한 정성적 경향을 나타냈으며, 음극 분극시 사용되었던 모델을 이용하여 임피던스 파라미터를 평가

하였다. 이때도 측정치와 계산 결과와의 편차는 크지 않은 것으로 나타났다. 양극 분극이 증가함에 따라 전하이동 저항 *R*<sub>1</sub>의 변화는 음극 분극시보다 뚜렷한 양상을 보여주며, 486 mV의 4.6 Ω으로부터 575 mV에서 40까지 약 10배 증가하였다. Warburg-파라미터 *W*<sub>1</sub>도 양극 분극과 더불어 증가했다(120 Ωs<sup>-1/2</sup>에서 580 Ωs<sup>-1/2</sup>까지). 전기적 이중층에 대한 loss capacitance *C*는 25% 감소되며 이때 loss factor는 약간 변하였다.

**PVDF 합성 흑연 재료의 임피던스.** PVDF 합성 흑연의 임피던스 스펙트럼곡선들은 glassy carbon의

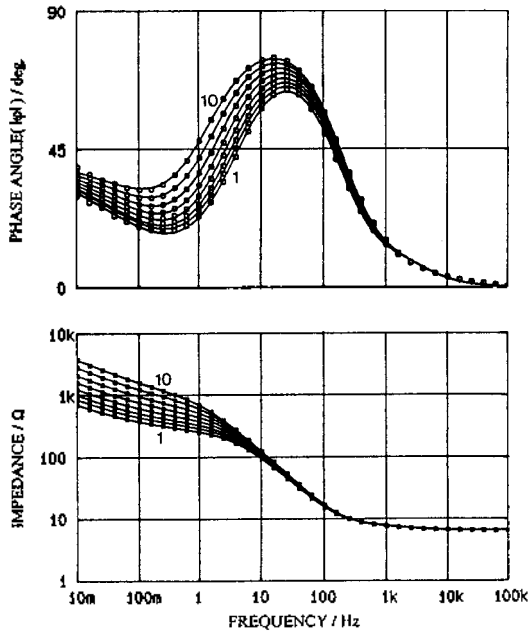


Fig. 6. Impedance spectrum on PVDF mixed graphite in 0.5 M  $K_2SO_4$  with redox couple at cathodic polarization (curve number, potential, current, in Table 4).

경우와 같이 산화 환원 이온이 첨가된 0.5 M  $K_2SO_4$  용액에서 음극 분극의 경우 495 mV에서 385 mV의 일정한 전위 범위에서 측정되었고, 양극 분극일 때의 경우도 마찬가지로 487 mV에서 598 mV 사이의 음극 분극에서의 동일한 방법으로 측정되었다. 이들 음극 분극시와 양극 분극시에 측정된 스펙트럼들은 Fig. 6 과 7에 나타났다. 여기서 음극 분극의 증가와 더불어 스펙트럼들의 변화가 나타나지만 곡선의 특성은 변화되지 않음을 볼 수 있다.

위상각에 대한 곡선에서는 주파수의 변화에 따라 최소점과 최대점이 나타나며, 임피던스 크기에 관한 곡선에서는 중간 정도의 주파수 영역에서 완만한 기울기의 곡선이 나타나는데, 이것의 동장은 축전용량과 관련이 있으며 위상각 곡선에서 최대점의 발생 원인이 된다.

PVDF 합성 흑연의 경우는 임피던스의 평가를 위해 약간 복잡한 등가모델이 필요하며 Fig. 8의 모델을 이용하여 평가하였다. 이 모델은 크게 두 부분의 임피던스가 직렬로 연결되어 있다. 한 부분은 glassy carbon의 경우와 같이 저항  $R_1$ , Warburg-임피던스  $W_1$ , 그리고 여기에 평행한 loss capacitance  $C, p$ 이며,

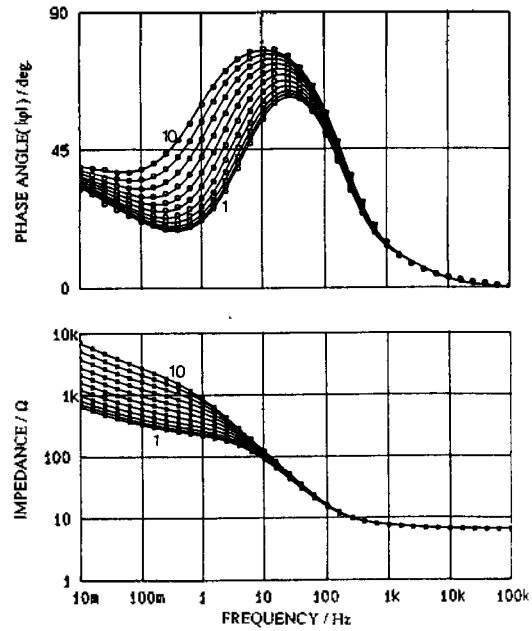


Fig. 7. Impedance spectrum on PVDF mixed graphite in 0.5 M  $K_2SO_4$  with redox couple at anodic polarization (curve number, potential, current, in Table 5).

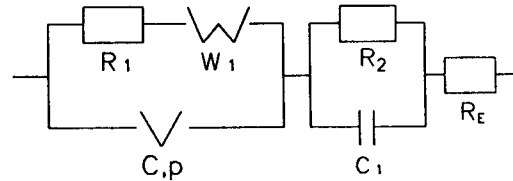


Fig. 8. Model (model B) for evaluation of the spectra at PVDF mixed graphite.

다른 부분은 저항  $R_2$ 와 평행하게 축전용량  $C_1$ 으로 구성된 부분이며 여기에 전해질저항  $R_E$ 가 직렬로 연결된다. 여기서 합성 흑연의 전극으로서의 특성은 첨가된 재료에 의해 결정된다.

PVDF 합성 흑연은 electrographite의 요소와 결합체 재료로서 Flour가 첨가된 고분자 물질로 구성되어 있기 때문에 평가 모델의  $R_2$ 와  $C_1$ 을 포함하는 두번째 부분 임피던스는 이러한 결합체 재료 때문인 것으로 사료된다.

이것으로부터 예견될 수 있는 임피던스의 거동은 실제적으로 부동상태로된 전극 표면에서 산화 환원 이온의 거동처럼 나타나며 Fig. 8의 평가모델에서 왼쪽 부분의 임피던스 파라미터를 통해 주로 결정될

Table 4. Evaluated impedance parameter according to model B (Fig. 8) for a spectrum of PVDF mixed graphite at cathodic polarization in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with redox couple at 18 °C: potentiostatic controlled potential *E* vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cathodic current *I* at start measurement of the spectrum, mean deviation of phase angle Δφ, time *t* since start of measurement (measure duration for one spectra: 13~15 min)

No.	<i>t</i> h	<i>E</i> mV	<i>I</i> μA	<i>R</i> <sub>1</sub> Ω	<i>W</i> <sub>1</sub> Ωs <sup>-1/2</sup>	<i>C</i> μF	<i>p</i> %	<i>R</i> <sub>2</sub> mΩ	<i>C</i> <sub>1</sub> μF	<i>R</i> <sub>E</sub> Ω	Δφ °
1	0.0	495	+2.76	244	129	106	7.95	1020	81.9	6.72	0.45
2	0.5	486	-1.08	243	131	106	7.90	996	81.5	6.69	0.45
3	1.0	476	-2.51	256	139	104	7.89	954	80.9	6.66	0.40
4	1.5	466	-3.09	280	161	102	7.72	920	80.5	6.63	0.40
5	2.0	455	-3.44	320	191	100	7.59	879	80.4	6.61	0.37
6	2.5	445	-3.54	375	243	98	7.37	850	78.2	6.58	0.34
7	3.0	435	-3.57	449	318	96	7.00	835	80.4	6.56	0.30
8	3.5	425	-3.47	548	425	95	6.74	828	80.5	6.54	0.29
9	4.0	415	-3.40	682	584	94	6.39	843	84.1	6.54	0.33
10	4.5	406	-3.31	861	798	94	6.20	842	86.9	6.55	0.41
11	5.0	395	-3.16	1090	1100	94	5.96	865	89.4	6.55	0.48
12	5.5	385	-3.07	1370	1500	94	5.68	897	93.5	6.55	0.77

Table 5. Evaluated impedance parameter according to model B (Fig. 8) for a spectrum of PVDF mixed graphite at anodic polarization in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with redox couple at 18 °C: potentiostatic controlled potential *E* vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cathodic current *I* at start measurement of the spectrum, mean deviation of phase angle Δφ, time *t* since start of measurement (measure duration for one spectra: 13~15 min)

No.	<i>t</i> h	<i>E</i> mV	<i>I</i> μA	<i>R</i> <sub>1</sub> Ω	<i>W</i> <sub>1</sub> Ωs <sup>-1/2</sup>	<i>C</i> μF	<i>p</i> %	<i>R</i> <sub>2</sub> mΩ	<i>C</i> <sub>1</sub> μF	<i>R</i> <sub>E</sub> Ω	Δφ °
1	0.0	487	0.15	195	123	110	7.76	930	77.6	6.59	0.39
2	0.5	498	3.04	199	127	110	7.59	932	78.4	6.59	0.44
3	1.0	508	4.01	213	139	109	7.44	924	77.7	6.62	0.41
4	1.5	518	4.10	237	158	106	7.34	901	77.8	6.65	0.37
5	2.0	528	4.87	277	193	104	7.07	892	79.0	6.61	0.36
6	2.5	538	5.34	340	244	101	6.88	867	79.5	6.70	0.34
7	3.0	548	5.68	426	324	99	6.62	855	78.6	6.71	0.33
8	3.5	559	5.89	541	435	98	6.27	849	83.5	6.73	0.31
9	4.0	568	5.94	699	586	97	6.14	844	83.4	6.75	0.33
10	4.5	579	5.89	915	807	97	5.89	842	87.2	6.74	0.33
11	5.0	589	5.98	1200	1110	96	5.69	846	87.8	6.71	0.32
12	5.5	598	5.82	1550	1540	97	5.43	859	91.5	6.69	0.32

것이다. Table 4와 5는 이러한 모델(Fig. 8)을 통하여 평가된 파라미터의 변화를 나타낸 것이다.

**비교검토.** 표면 조직이 조밀하고 기공이 없는 glassy carbon과 PVDF 혼합 흑연의 표면에서 측정된 임피던스 스펙트럼들은 전위에 대한 의존성을 나타내고 있다. 이는 캐러데이-임피던스에 속하는 전하이동 저항과 전위변화에 의해 전극의 경계면에서 농도가 변하는 경우 나타나는 확산 임피던스(예,

Warburg-임피던스)가 강하게 전압에 의존하기 때문이며, 다른 한편으로는 전해질내에서나 전극내에서의 Field transport는 전위에 의존되지 않는 저항들을 통한 Ohm법칙에 의해 결정되기 때문이다. 따라서 본 연구에서 사용된 Glassy carbon과 PVDF 혼합 흑연처럼 표면조직이 조밀하고 기공이 없는 재료는 비교적 전위에 의존되지 않으며 적은 비율로 존재하는 Field transport와 전위에 의존되며 큰 비



율로 존재하는 패러데이-임피던스가 연결되어 나타나기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이들 두 재료의 전기화학적 거동의 차이는 두 재료의 표면의 차이에서 기인되며 glassy carbon의 경우에서 표면은 균일한 조직인데 비하여 PVDF 혼합 흑연은 불균일한 조직으로 이루어져 있기 때문이다.

## 결 론

Glassy carbon과 PVDF 혼합 흑연의 표면에 대해 0.5 M  $K_2SO_4$  용액에서 산화 환원이온인 1 mM의  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ 를 첨가한 전해질 용액에서 측정된 임피던스 스펙트럼을 분석한 결과는 다음과 같았다.

1. 이 두 재료는 조밀한 조직에 기인된 유사한 전기화학적 거동을 나타냈으며, 모두 높은 전위 의존성을 나타냈다.

2. 두 종류의 탄소재료의 전기화학적 거동은 최고 6개의 임피던스 엘리먼트로 이루어진 등가회로로서 나타낼 수 있었다. Glassy carbon의 경우 전하이동 반응의 패러데이-임피던스와 loss capacitance를 통한 용량 임피던스가 평행하게 연결이 되어 있으며 여기에 전극 표면과 탐침자 사이의 전해질 저항이 직렬로 연결이 된다. PVDF 혼합 흑연의 경우 glassy carbon의 평가를 위한 등가모델에다가 저항과 축전 용량이 병렬로 연결된 회로가 직렬로 연결된 형태로

나타났다. 이 평가 모델은 PVDF 혼합 흑연의 비전도성의 고분자에 의한 것으로 사려된다.

3. 두 탄소재료의 분극시 패러데이-임피던스의 엘리먼트들은 모두 전위에 의존되며, 전하이동 저항과 반응 관여 물질들의 확산과 관련되는 Warburg-임피던스가 직렬로 연결된 형태로 나타났다.

## 인 용 문 헌

- Göhr, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 274.
- Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (a) Butler, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **1924**, *19*, 729. **1932**, *28*, 379. (b) Erdey-Gruz, T.; Volmer, M. *Z. Phys. Chem.* **1930**, *150A*, 203. (c) Gerischer, H. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1950**, *54*, 362.
- (a) Warburg, E. *Ann. Phys.* **1901**, *6*, 125. (b) Krüger, F. *Z. Phys. Chem.* **1903**, *45*, 1. (c) Grahame, D. C. *J. Electrochem. Soc.* **1952**, *12*, 370C.
- Göhr, H.; Oh, H.-J.; Schiller, C.-A. *Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie 1994, GDCh-Monographie Band2; 1995*; p 341.
- Stoynov, Z. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1493.
- Müller, N. *Dissertation, Erlangen-Nürnberg*; 1980.
- Mandelbrot, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman; San Francisco, 1982.
- Nyikos, L.; Pajkossy, T. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1567.