

Electrochemical Impedance Spectroscopy

박 수 문

1. 머리말

Impedance를 측정하여 전기회로를 분석하는 일은 전기 및 전자공학에서 오래 전부터 사용되어 왔었고 전기화학 연구에 도입된 것도 비교적 오래된 일이다. 그러나 부식 또는 전지 반응 등을 연구하는데에 주로 사용되고, 일반 전기화학 연구에 사용되기 시작한 것은 비교적 최근의 일이라 하겠다. 근래에 이 방법의 사용 빈도가 높아진 이유는 측정 계기의 발전으로 인하여 그 가격이 저렴해 졌을 뿐 아니라 전기화학 문제를 광범위하게 풀려는 노력 때문일 것이다. 최근에는 여러 전기 화학 기기 생산업체들이 이 방향에서 상당한 경쟁이 눈에 띄이고, 이는 이 계통의 앞으로의 점치는 한 징조가 될 것이다.

어떤 분야에서건 모든 문제를 한꺼번에 해결해 주는 방법은 있을 수 없으므로 impedance 측정법 또한 예외일 수는 없다. Impedance 측정법에도 그 잇점이 있는 반면에 단점 또한 있는 게 사실이다. 어떤 특정한 전기 화학적 방법이 허용하는 정보의 양이 제한되어 있는 반면에 그 방법이 아니면 얻을 수 없는 정보가 있듯이, impedance 측정법 또한 이 방법을 사용하지 않으면 얻을 수 없는 정보가 있다. 따라서 impedance 측정법을 다른 방법과 함께 사용할 때에 연구하고자 하는 전기화학 계에 관한 정보를 가능한 한 많이 알아낼 수 있음은 당연한 일이다. 그러나 impedance 측정법이 다른 방법에 비하여 더 유용하게 사용될 수 있는 전기화학 계들이 있는 것 또한 사

실이다. 이를테면 부식 반응 또한 얇은 피막 등을 연구할 때는 impedance 방법이 특별히 유용하게 사용되었는데, 그 주요한 이유는 이들 현상을 연구할 때는 별다른 더 강력한 방법이 없었던 데에 기인한다. 그러나 요즘엔 많은 전기 화학적 또는 분광학적 방법들이 개발되어 impedance 측정법과 함께 사용하면 종래에 불가능했던 정보를 쉽게 많이 얻어 낼 수 있다.

본고에서는 impedance 측정법의 연구 동향을 정리하는 총론 방식을 택한다기보다는 이 방법을 비교적 알기 쉽게 해설하는 글로 방향을 잡겠다. 이 분야에 더 깊이 알고자 하는 독자들은 최근에 발행된 참고 서적을 참고하기 바란다.

2. Impedance 란 무엇인가?

먼저 impedance 측정법과 그 응용을 설명하기 전



박수문

1964 서울대학교 화학과(학사)
 1972 Texas Tech University
 (석사)
 1975 University of Texas at
 Austin(박사)
 1975~ Univ. of New Mexico
 1997 조교수, 부교수, 교수
 1996~ 포항공대 화학과 교수
 현재

Electrochemical Impedance Spectroscopy

포항공과대학 화학과(Su-Moon Park, Department of Chemistry, Pohang University of Science & Technology, San 31, Hyoja Dong, Namgu, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea)

에 impedance란 무엇인가에 대하여 잠깐 생각해 보자. 이는 전자공학을 배울 때에 나오는 기초 개념이지만, 대부분의 전기화학 교재에서는 다루지 않으므로, 여기서 간단히 정리해 보도록 하겠다.

Impedance는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor) 및 유전기(inductor) 등으로부터 생기는 복잡 저항으로 봄이 제일 적합하다 하겠다. 이들 중 저항을 제외하고는 직류냐 또는 교류냐에 따라 그 대응 신호가 매우 다르므로 이들의 전기회로 안에서의 역할을 직류 및 교류회로 속에서 각기 따로 생각해야 하겠다. 먼저 저항에 대해 간단히 정리해 보자.

저항 R (단위, ohm(Ω))을 전기의 양에 연결짓는 가장 기본적인 방정식은 Ohm의 법칙으로써,

$$V = I \cdot R \quad (1)$$

이다. 여기서 V 는 물론 전압으로 그 단위는 volt이고, I 는 전류로 단위가 ampere임을 우리는 잘 알고 있다. Ohm의 법칙이 암시하듯 저항의 단위는 ohm임을 우리는 잘 알고 있다.

전기의 양을 표기할 때에는 직류의 경우에는 영문 대문자를, 교류의 양을 나타낼 때는 소문자를 사용하는 게 통례이다. Ohm의 법칙은 교류의 회로에도 맞는 법칙으로 식

$$v = i \cdot r \quad (2)$$

이 사용된다. 다시 말하자면 어느 회로 속에서 저항의 역할을 논의하기 위해서는 직류회로나 또는 교류회로나를 따질 필요가 없다. 왜냐하면 교류회로와 직류회로는 회로 안에서의 이들의 역할이 정확하기 때문이다. 그러나 축전기 또는 유전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 있느냐에 따라서 다르다. 따라서 이들을 기술하기 위해서는 교류회로에 대한 이해가 조금은 있어야 하겠다. 뿐만 아니라, impedance 측정법은 뒤에 보게 되지만(6절) 교류전원을 걸어줌으로써 생기는 전류의 측정에서 계산한다. 교류회로에 대하여 간단히 정리해 보겠다. 우리가 이미 잘 알고 있었듯이, 교류는 어떤 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며 그 크기는

$$v(t) = v_{max} \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

로 표시된다. 여기서 v_{max} 는 주기적으로 변화하는 전위중 ωt 의 값이 $\pi/2$ 또는 $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며, ω 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 전위 S^{-1} 를 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 끼여 있을 때는 이미 지적인 바와 같이 Ohm의 법칙을 그대로 사용할 수 있으므로 이때 얻는 전류는

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{max} \cdot \sin(\omega t) \quad (4)$$

이 됨을 알 수 있다. 여기서 i_{max} 는 물론 최고 전류값이다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면 전류의 값은 저항 R 의 값에 따라 달라진다고 하지만, 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께 sine 함수를 따라 다닌다. 즉 이들 두 양들은 위상이 같다(in phase). 그러면 이번에는 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우를 생각해 보자. 축전기는 그 기호인 $||$ 이 나타내는 바와 같이 근본적으로 dc 회로가 열리도록 하는 장치로 해석하면 맞을 것이다. 실질적으로 대부분의 축전기는 두 개의 전도체판 사이에 유전성 물질(dielectrics material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 축전된 양 Q 는

$$Q = C \cdot V \quad (5-1)$$

이며 여기서 C 는 축전기의 크기이며 그 단위는 faraday(=F)이다. 교류회로 속에서 축전기가 어떻게 행동할까를 생각하기 위하여 식 (5)로부터 시작해 보기로 하자. 교류의 경우에는 v 의 값이 식 (3)으로 표현되므로 축전기에 축전되는 전기의 양은

$$Q = C \cdot v_{max} \cdot \sin(\omega t) \quad (5-2)$$

이 될 것이며 이때 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (6-1)$$

$$= i_{max} \cdot \cos(\omega t) \quad (6-2)$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 i_{max} 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine 함수

를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ radian만큼 미리 오르락 내리락함을 알 수 있다. 다시 말하자면 전류는 전위와 $\pi/2$ radian만큼의 위상차를 가지고 있다(out of phase). 이 점이 저항에 흐르는 전류(식 (4))와 크게 다른 점이라고 하겠다.

식 (6-1)과 (6-2)로부터

$$i_{max} = C \cdot v_{max} \cdot \omega \quad (7)$$

임을 알 수 있고 Ohm의 법칙으로부터 $i = V/R$ 이므로 식 (7)에 의하면 저항 R 에 해당하는 양은

$$X_c = v_{max}/i_{max} = 1/(\omega \cdot C) = 1/(2\pi fC) \quad (8)$$

가 됨을 알 수 있다. 이때의 교류회로 안에서 축전기는 직류회로 속에서 저항이 행동하듯 하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다.

Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance(아래 참조)가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 ac회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례한다는 사실이다. 다시 말하면 주파수가 아주 작은 경우 즉 직류의 경우엔 저항이 무한대로 크지만, 주파수가 큰 경우에는 축전기가 거의 저항의 역할을 하지 않는다는 사실이다. 교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는 데에 지장을 받는다. 이는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고 그로 인해 역전류가 생성되기 때문이란 걸 기초물리에서 배운 일이 있음을 상기하기 바란다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라고 하고 L 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

$$v(t) = 2\pi f \cdot L \cdot i(t) \quad (9)$$

이며, 따라서 inductive reactance X_L 은 식 (10)이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 90° 뒤져간다.

지금까지 기술한 내용을 요약하면, 그림 1에서 보인 바와 같은 결과를 얻는다. 즉 저항에 연결된 교류원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐

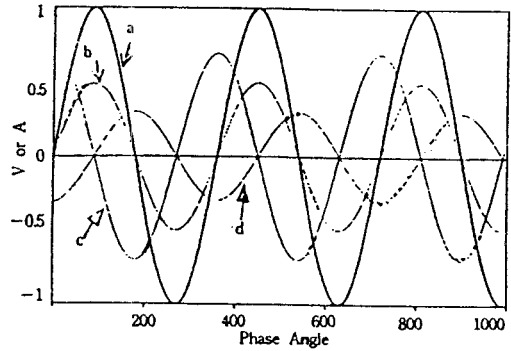


그림 1. 교류전원 (a), 저항을 가로질러 흐르는 교류전류 (b), 축전기를 통해 흐르는 전류 (c) 및 유전기를 통해 흐르는 전류. 이들의 크기는 각 impedance 요소의 크기에 달렸음. 예를 들어 저항은 2Ω 임.

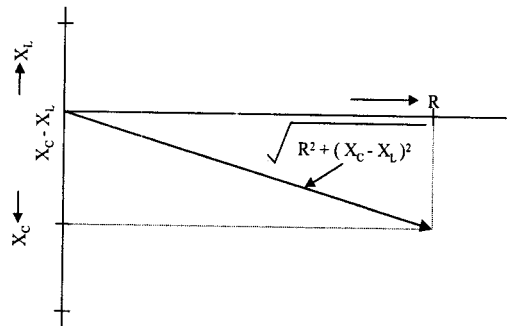


그림 2. 저항, 축전기 및 유전기가 모두 연결된 회로의 impedance의 벡터 합성. 여기서 보인 경우는 X_c 의 절대값이 X_L 보다 크다.

르는 전류는 전압보다 90° 앞서 진행하며, 유전기의 경우에는 90° 를 뒤진다. 이들 세 개가 함께 직렬로 연결된 경우에는 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 그림 2에서 보인 바와 같이 벡터(vector)의 합으로 나타낸다. 이 X_c 와 X_L 의 값이 같은 경우에는 둘이 서로 상쇄되어 저항밖에 없는 것처럼 행동하지만, 이 그림에 보인 바와 같이 $X_c \neq X_L$ 인 경우에는 전체 reactance는 그 두 양간의 차 즉,

$$X_{c+L} = X_c - X_L \quad (10)$$

이 된다. 따라서 저항까지 합친 impedance는 이들 전체의 벡터 합이 되는 데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수라는 걸 나타내기 위하여 허수 상수 $j (= \sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 표기한다. 즉,

$$X = R + jX_L - jX_C = R + j(X_L - X_C) \quad (11)$$

로 나타내며 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 시사한다.¹ 이를 도시하면 그림 2에 보인 바와 같다.

따라서 이 벡터합의 절대 scalar 값은

$$X = \sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2} \quad (12)$$

이고 이때의 위상각(phase angle)은

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2}}{R} \right] \quad (13)$$

이 된다. 이들 중 식 (11)에 나타난 내용을 좀더 살펴보면, 실수항 R 과 허수항 X 들이 함께 섞여 있다. 이와 같은 경우를 도표로 나타내려면 Cartesian 또는 극좌표(polar coordinate)의 방식을 따를 수 있다. Impedance 측정결과를 도시하는 데에는 Cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 Cartesian 방식으로 표현하면

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (14)$$

가 되는데 여기서 실수항인 Z' 은 x값으로 사용하고 허수인 Z'' 값을 y값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시하여 이 impedance의 값은 주파수의 함수임을 시사한다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유전기에서 오는냐에 따라 y축의 양(+) 또는 음(-)의 값을 취할 수 있음을 알아두기 바란다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수도 있는데, 이 경우에는

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (15)$$

이다.

그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (12-1)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{Z''}{Z'} \right] \quad (13-1)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (16)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (17)$$

이들 상호관계는 매우 중요하고 impedance 측정 뒤에 필요한 양을 계산하기 위하여 수시로 쓰이므로 기억해 둬야 좋다. 이들 함수는 모두 교류신호의 두 주파수의 함수임을 기억해 두기 바란다.

3. 전기화학과의 Impedance

이제까지 전기화학에서의 impedance라는 양이 가지는 의미를 간단히 기술했으므로, 이들이 전기화학과의 어떻게 연관되는가를 생각해 보자. 이를 위해 전해조(cell)가 어떻게 구성되었는가를 먼저 살펴보기로 하자. 그런 다음 전해조 안에서 일어나는 일들을 잠깐 되새겨 본 다음 이들과 impedance가 서로 어떻게 연관되는가를 알아보기로 하자.

전기 화학 조에는 전해질이 들어있고 그에 따라 돌 내지 네 개의 전극이 있다. 전기 화학 조 안에서의 중요한 특성은 전해질의 전도가 얼마나 되며, 작업전극과 기준전극간의 전위차가 얼마나 큰가 등이 그 속에서 일어나는 전기화학의 성질을 규정짓는다. 전해조에 전해질과 전해물(electroactive compound)을 넣은 뒤 전해물이 산화 또는 환원될 만한 전위를 작업전극에 걸어주면, 대부분의 전류는 전해물을 전기분해하는 데에 사용되지만, 그중 일부는 전해와는 관계없는 데에 들어갈 수도 있다. 전(前)자를 faraday전류(faradaic current)라고 하며 후(後)자는 축전전류(capacitive current)인 경우가 많다. 여기서는 우선 전해에 쓰이는 전류에 대해서만 고려해 보기로 하자. 작업전극과 기준전극간의 전위차가 전기화학반응에 참여하는 전해물의 평형전극 전위와 얼마만큼 차이가 나느냐 하는 양을 과전압(overpotential)이라 부르며 이의 크기에 따라 전류의 크기가 결정됨을 우리는 잘 알고 있다. 이 관계는 소위 Buttlar-Volmer식 또는 이를 간소화시킨 Tafel 식,

$$i_f = i_0 \cdot \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta \right] \quad (18)$$

로 나타낸다. 여기서 물론 i_f 는 전해에만 사용되는

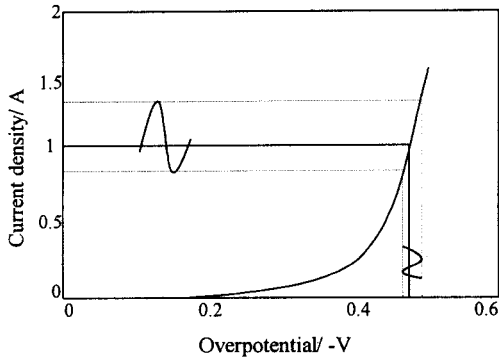


그림 3. Tafel 방정식에 따라 그린 음극반응의 전류-전위 그림표. 여기에 사용한 교환전류는 1×10^{-4} 이고 α 의 값은 0.50임.

Faraday 전류, i_o 는 교환전류, α 는 전이상수(transfer coefficient), n 은 전자전이(electron transfer)에 연관된 전자의 수(number of electrons transferred), F 는 Faraday상수, R 은 기체상수, T 는 절대온도 η 는 과전압이다. 이 식은 과전압을 변화시킬 때 얻어지는 전류의 값을 예측하는 데에 사용할 수 있으며, 과전압과 전류와의 관계는 그림 3에 보인 바와 같다. 이 그림에는 작은 폭의 교류를 직류에 포갠 그림을 보였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 x축에 도시된 과전압을 η_0 에서 η_1 으로 변화시키면 전류도 i_0 에서 i_1 의로 바뀐다.

이때의 기울기

$$S_1 = \frac{\Delta i}{\Delta \eta}$$

는 과전압의 변화가 얼마나 효과적으로 전류의 변화를 유발시키느냐를 나타낸다. 그 역수인

$$R_p = \frac{1}{S_1} = \frac{\Delta \eta}{\Delta i} \quad (19)$$

를 편극저항(polarization resistance)라고 부른다. 편극저항은 과전압 축상의 어디에서 측정하느냐에 따라 다르며 이제 막 구한 값은 η_0 에서의 R_p 값이다. 이 R_p 값이 적으면 적을수록 조그만 과전압을 가해 주어도 전류의 변화가 크다. 이 양은 전기화학 반응속도를 기술하는 데에 매우 중요한 변수이다. 또한 각 η 에서 η 를 R_p 로 나눈 양이 간접적으로 얻은 전류가 되며 이는 용액의 저항 및 작업전극의 이중층의 영향(아래 참조)을 제거한 가장 정확한 faraday 전류값이다. 이를 사용하여 Tafel plot을 그릴

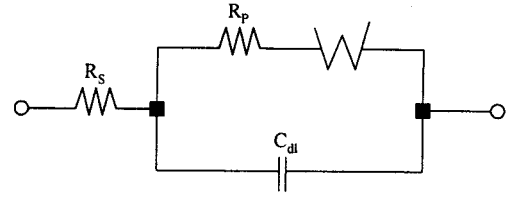


그림 4. 이상적인 전기화학 반응(식 (21))만 일어나는 전해조의 동등회로.

수 있으며 이로부터 얻은 교환전류가 가장 정확한 값이다. $\log(1/R_p)$ 를 η 에 대하여 도시해도 직선이 예상되며 η 이 0 V일 때의 값이 R_{CT} 즉 전하전이 저항이고 식

$$i_o = \frac{RT}{nR_{CT}} \quad (20)$$

으로부터 교환전류를 구할 수 있다. 열역학적 평형전위를 알아야만 η 를 알 수 있고 그래야만 R_{CT} 와 i_o 를 구할 수 있음은 당연하다. 위에서 잠깐 지적했던 바와 같이 어떤 양의 과전압을 작업전극에 가해주면 작업전극에 전류가 흐르며 이중층에는 전해에만 쓰이는 faraday전류와 작업전극의 이중층을 충전전류(double layer capacitive current)도 전기 화학 계를 기술할 때에 faraday전류와 함께 매우 중요한 양이다. 이중층의 구조라든가 이의 전기 화학 계에서의 영향 등에 대해서는 많은 책들에 자세히 기술되어 있다.^{2,3} 이중층은 축전기로 모형화(model)되며 작업전극의 모형은 이중층과 R_p 가 병행으로 연결된 회로로 간주된다(아래 참조). 그러면 전해조 내에서 가장 간단한 전하전이만 일어나는 반응 즉



만 있고 다른 복잡한 화학반응을 수반하지 않는 계를 지금까지 설명한 impedance라는 개념으로 재조명해 보기로 하자. 지금까지 기술한 양들은, 전해질 용액자체가 가지는 저항(R_s), 전하전이 반응에만 연관된 저항(R_p), 그리고 이중층에 연관된 축전기(C_{dl}) 등이다. 이 양들을 모두 사용하여 전해조 속의 작업전극을 전기회로 성분으로 그림 4에 보인 것 같이 나타낼 수 있으며 이를 동등회로(equivalent circuit : 아래 참조)라고 한다. 이 동등회로는 뒤에 보는 바와 같이 간단한 전하전이만 수행하는 전기화학 반응계의 측정결과를 매우 잘 모형화시킨다.

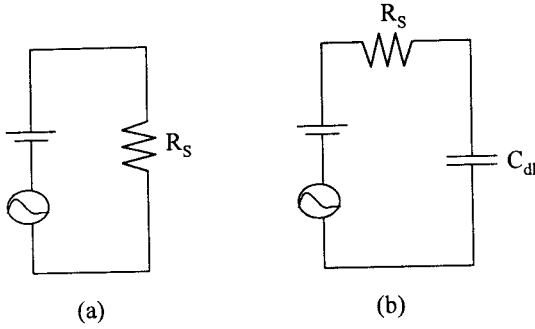


그림 5. (a) 용액의 저항만 있는 전해조, (b) 용액저항과 이중층 축전기만 생각한 동등회로. 이 전해조에서는 전해반응이 없음.

4. 전기 화학 계에서의 Impedance의 의미

4.1 머리말

실질적으로 전해조 내에서 impedance를 측정했을 때에 그 결과를 어떻게 해석하느냐를 설명하기 전에 간단한 전기회로가 있을 때 어떤 impedance 측정 결과를 얻을 것인가를 먼저 생각해 봄이 순서일 것 같다. 그 다음에 서서히 전해반응의 동등회로로 옮겨가기로 하자. 위에서 언급한 바와 같이 impedance 측정을 위해서는 항상 교류전원을 가한 다음 측정을 시작함을 기억하기 바란다.

우선 그림 5(a)에 보인 회로가 교류회로 중에 가장 간단한 회로일 것이다. 이에선 일정한 직류가 걸려있고(biased) 그 위에 자그마한 교류를 중첩시킨다. 이런 뒤에 impedance를 측정하면 2절에서 설명한 바와 같이 그 값들은 식 (14)인

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$

로 나타내어지는데 이중 실수항인 저항만 있으므로 Z'' 은 0이며 따라서 나머지항만의 값으로 나타난다. 남은 항 즉 저항은 측정시 가해주는 교류의 주파수에 무관하므로 식 (14)는

$$Z(\omega) = Z' \quad (14)$$

가 된다. 즉 주파수에 무관한 저항 한 점만 x-축에 찍힌 그래프가 얻어지며 이는 그림 6(a)에 보인 바와 같다. 이 회로에다 그림 6(b)에 보인 것처럼 축전기 하나만 직렬로 연결해서 그 결과를 살펴보기로

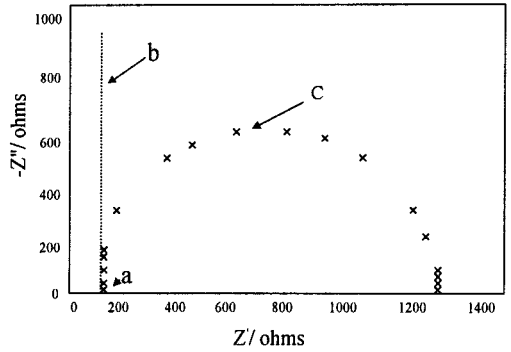


그림 6. 그림 5(a) 및 그림 5(b)에 보인 동등회로에서 주파수의 함수로 측정 예상되는 복합 impedance의 값을 (a)와 (b)에 나타내었음. (c)에 나타난 것은 그림 4에 보인 동등회로로부터 예상되는 complex impedance의 값. (c)에 나타난 결과만 주파수의 함수임을 주의하기 바람. 이 그림에 사용한 값들에 대해서는 본문 참조.

하자. 그러면 식 (14)의 두 항 모두가 있으므로 식 (14)는

$$Z(v) = R + \frac{j}{2\pi fC}$$

가 되며 주파수에 따라 변하는 항은 두 번째 항뿐임을 볼 수 있다. 그림에서는 x-축에 R만큼 옮겨놓은 다음 주파수의 크고 작음에 따라 둘째 항이 수직으로 변함을 알 수 있다(그림 6(b) 참조).

그림 5(b)의 회로를 약간 변경시켜서 그림 4에 보인 것처럼 새로운 저항 R_p 와 축전기 C를 병렬로 연결해 놓은 다음 이들을 원래 있던 R_s 와 직렬로 연결한 뒤 그 결과가 어떻게 될 것인가를 생각해 보자. 이때의 생각하는 방법은 저항 두 개를 병렬로 연결했을 때 admittance 즉 저항의 역수의 합으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 역수의 합으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 취해서 총 저항의 양을 구하던 논리로 구한다. 즉 그림 4에 나타난 두 impedance 성분 즉 저항 R_p 와 축전기 C로부터 유래하는 admittance의 합은

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_p} + j\omega C$$

이 되는데 이를 $Z(\omega)$ 에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된 R_s 와 합쳐서 적당히 정리하면

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p(1-jCR_p\omega)}{(1+j\omega CR_p)(1-j\omega CR_p)}$$

$$= R_s + \frac{R_p}{1+\omega^2 R_p^2 C^2} - \frac{j\omega R_p^2 C}{1+\omega^2 R_p^2 C^2} \quad (22)$$

를 얻게 된다. 이 식에 R_s , R_p 및 C 의 값을 적당히 택한 다음 이로부터 $Z(\omega)$ 의 값들을 주파수를 변화시키면서 얻는 다음 Z'' 의 값들을 Z' 에 대하여 도시하면, 그림 6(c)에 보인 것과 같은 결과를 얻는다. 여기서 Z' 은 식 (22)의 첫 두 항이며, Z'' 은 맨 끝의 항임은 물론이다. 이 식은 전산기를 사용하여 간단히 프로그램을 짜거나 요즘 널리 사용되는 electronic spreadsheet program을 이용하면 쉽게 계산해 낼 수 있다. 그림 6에 보인 결과는 R_s 값을 107 Ω , R_p 를 1115 Ω , 그리고 C_{dl} 을 $j20 \mu F$ 등의 임의의 값들을 사용하여, $10^6 \sim 10^{-4}$ Hz의 범위에서 QPRO를 사용하여 계산한 뒤 역시 QPRO로 그린 그림이다. 독자들은 시간을 내어 이를 직접 한 번 계산하여 도시해 보기를 강력히 권장하는 바이다.

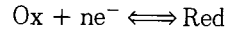
사실은 그림 4에 제시한 회로가 반응(식 (21))만 일어나는 전해조 속의 작업전극의 동등회로이다. 이것이 그 전해조의 동등회로인 것은 어떻게 아는가? 이는 이상적인 전극반응이 이 회로가 나타낸 바와 같이 행동하기 때문이다. 이 동등회로는 매우 간소화시키기는 했으나 다른 복잡한 반응이 없는, 이를테면 $Fe(CN)_6^{3-}$ 과 $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 산화·환원만 일어나는 전해반응 같은 경우에 측정되는 impedance의 값들을 주파수가 아주 낮은 경우를 제외하고는 매우 잘 모형화한다. 주파수가 아주 낮은 경우에는 4.2절에서 다시 설명하겠다.

여기서 알 수 있는 전기 화학 계의 특성은 아주 높은 주파수에서 x-축과 접하는게 R 즉 용액의 저항과 전하전이 저항의 합인 $R+R_p$ 임을 알 수 있다. 전해조 속의 이들 특성을 이렇게 쉽게 구하는 다른 방식이 없음을 지적한다. 식 (22)에서 주파수가 아주 낮을 때 즉 0에 가까우면 식 (22)의 마지막 항은 없어지며 둘째 항은 R_p 만 남아 R_s+R_p 만 남는다. 반면에, 주파수가 아주 높을 때는 둘째 및 셋째 항들이 모두 소멸되어 R_s 만 남는다. 즉 그림에 나타난 바를 확인하는 것이다.

4.2 반 무한성 확산(Semi-infinite Diffusion)의 경우

전기 화학 반응 계에서 측정된 impedance의 의미

를 설명하기 위해서 간단한 전기화학 반응



에 연관된 확산 방정식과 그로부터 유도되는 전류를 생각해 보기로 하자. 이 반응을 완전히 기술하기 위해서는 Fick의 제 2법칙인 확산 방정식

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (23)$$

및

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (24)$$

반응(식 (21))의 반응속도를 나타내는 식 즉

$$i_f(t) = nFA[k_f C_o(0,t) - k_b C_R(0,t)] \quad (25)$$

들을 사용해야 한다. 이들 식에서 첨자 O 와 R 은 반응(식 (21))의 반응물 Ox 및 생성물 Red 를 나타내며, x 는 전극 표면으로부터의 거리, t 는 전해시간 등을 나타낸다. 따라서 $C_o(x,t)$ 는 전해를 수초만큼 시켰을 때 전극 표면으로부터 x cm 떨어진 곳의 반응물 Ox 의 농도이다. $C_o(0,t)$ 는 전극 표면에서의 Ox 의 농도임은 말할 나위가 없다. 전류 i_f 의 첨자 f 는 페러데이 전류임을 나타낸다.

식 (23)~(25)의 유도 및 그들의 풀이는 표준 교과서에 잘 나와 있으므로 그들을 참조하기 바란다.⁴

여기서는 그들의 초기 및 경계 조건들을 늘어놓은 다음 전류의 값을 얻는 방법을 약술하고 이로부터 우리가 원하는 교류의 값들을 찾으려 하겠다. 미분 방정식 (23) 및 (24)의 일반해를 얻은 뒤에는 초기 조건과 경계조건을 사용하여 실험조건에 맞는 특수해를 찾아내야 실험에 맞는 농도가 나오게 된다. 초기조건은 전해 시작 전이므로 용액을 준비했을 때의 상태 그대로이며 이를 정량적으로 표기하면

$$t=0 \text{이고 } x \geq 0 \text{ 일 때; } C_o(x,0) = C_o \text{ 및 } C_R(x,0) = C_R^* \quad (26)$$

이 되며 전극에서 충분히 멀리 떨어진 용액에서는 전해가 진행됨에도 불구하고 영향을 받지 않는다는 것이 첫째 경계조건이다. 즉

$$t \geq \text{이고 } x \rightarrow \infty \text{ 일 때; } C_o(x,t) \rightarrow C_o^* \text{ 및 } C_R(x,t) \rightarrow C_R^* \quad (27)$$

이다. 끝으로 중요한 경계조건은 전해가 진행될 때에 전극표면에 흐르는 전류와 전극 쪽으로 확산해 들어오는 O_x의 양과 관계이다. 즉

$$t \geq \text{이고 } x \rightarrow 0 \text{ 일 때; } i_f(t) = nFAD_o \frac{\partial C_o(0,t)}{\partial x} = -nFAD_R \frac{\partial C_R(0,t)}{\partial x} \quad (28)$$

이 된다. 위 식의 왼쪽은 흐르는 전류인 반면에 오른쪽은 확산해 들어오는(O_x의 경우) 또는 나가는(Red의 경우) 양이다. 위 미분 방정식의 해인 C_o(x,t) 및 C_R(x,t)을 구하고 이 경계조건을 사용하면 전류를 얻게 된다.

뿐만 아니라 식 (25)는 교환반응상수

$$k^0 = k_f^0 \cdot \exp\left[\frac{-\alpha nFE_{eq}}{RT}\right] = k_b^0 \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nFE_{eq}}{RT}\right] \quad (29-1)$$

또는 교환전류인

$$i_o = nFAk_f^0 \cdot C_o^* \cdot \exp\left[\frac{-\alpha nFE_{eq}}{RT}\right] = nFAk_b^0 \cdot C_R^0 \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nFE_{eq}}{RT}\right] \quad (29-2)$$

를 사용함으로써 여러 가지 형태로 나타낼 수 있다.

여기서는 E 만큼의 직류 전위를 걸어주어서 전기 화학반응이 일어나도록 한 다음 (이를 직류 bias 전위라고 한다.), impedance 측정을 위해 ΔE · exp(jωt) (10 mV이내)만큼의 작은 양의 교류를 중첩시켜 줄 때를 생각해 보자(그림 3). 이로 인한 섭동(perturbation)으로 Δi · exp(jωt)만큼의 전류의 변화가 생기며, 이 때문에 전극표면에는 jωΔC_i(x,t)만큼의 농도경사(concentration gradient)가 생길 것이 예상된다. 지금 기술한 양들을 정량적으로 나타내려면 식 (25)를 교류의 형태로 쓴 뒤 미분한 다음 exp(jωt)항들을 제거함으로써 얻을 수 있다. 이

와 같은 경로를 거치면 자그마한 교류를 걸어줌으로써 얻어지는 전류의 값을 얻게 되며 이 값은

$$\Delta i_f = nFA \cdot \exp\left[\frac{-\alpha nF}{RT} k_f \cdot \bar{C}_o(x,t) \cdot \Delta E + k_f \cdot C_o(x,t)\right] - \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} k_b \cdot \bar{C}_R(x,t) \cdot \Delta E + k_b \cdot C_R(x,t)\right] \quad (30)$$

이 되고 농도 식들은 식 (23)과 (24)로부터 얻는다. 즉

$$j\omega \Delta C_j(x,t) = D_j \cdot \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} \quad (31)$$

이 된다. 이들 식들의 i는 O 또는 R을 나타내고, C_i는 직류전위로 인해서 형성된 농도항이다. C_i(x,t)는 직류와 교류편극(polarization)때문으로 인한 농도 항이며 교류에 의한 농도경사와는

$$C_i(x,t) = \bar{C}_i + \Delta C_i(x,t) \cdot \exp(j\omega t) \quad (32)$$

로 연관지어진다. 식 (32)의 오른쪽 두 항 중 전자 는 직류에 의한, 후자는 교류에 의한 농도 항임을 주의하기 바란다.

식 (29)로부터 전자전이 반응에 연관된 저항 R_p를 구할 수 있는데 이는

$$\frac{1}{R_p} = \left[\frac{\partial I_f}{\partial E} \right] = -nFA \cdot \exp\left[\frac{\alpha}{RT} k_f \cdot \bar{C}_o(x,t \rightarrow \infty) - \frac{(1-\alpha)}{RT} k_b \bar{C}_R(x,t \rightarrow \infty)\right] \quad (33)$$

가 된다. 이 양을 η이 0 V일 때 구하면 이가 곧 전하전이 저항 R_{CT}이며 이를 이용하여 교환전류를 구할 수 있다. 교환전류는 식 (20)

$$i_o = \frac{RT}{nFR_{CT}}$$

로부터 구한다.

식 (31)의 일반해는

$$\Delta C_i(x,t) = A \cdot \exp\left[x \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right] + B \cdot \exp\left[-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right] \quad (34)$$

인데 상수 A 와 B 는 행하는 실험에 따라서 그 경계 조건으로부터 구한다. 반 무한성 확산을 만족시키는 실험을 하는 경우에는 경계조건 (식 (27))을 만족시켜야 하므로 A 는 0이 되고 따라서 식 (34)는

$$\Delta C_i(x,t) = B \cdot \exp\left[-x\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right] \quad (35)$$

이 된다. 이 농도의 변환식은 식 (28)로 표현되는 경계조건에 의하여 전류를 계산할 수 있으며 이렇게 계산된 전류는

$$\begin{aligned} \Delta i_f(t) &= nFAD_o \left[\frac{\partial C_o(0,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \\ &= -B_o \cdot nFAD_o \sqrt{j\omega/D_o} \cdot \exp(j\omega t) \\ &= B_R \cdot nFAD_R \sqrt{j\omega/D_R} \cdot \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (36)$$

의 형태를 가진다. 식 (35)을 식 (36)로 나누면

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta i_f} = -\frac{1}{nFA\sqrt{j\omega D_o}} \quad (37)$$

및

$$\frac{\Delta C_i(0,t)}{\Delta i_f} = -\frac{1}{nFA\sqrt{j\omega D_R}} \quad (38)$$

을 얻는다. 이 식들을 식 (30)에 대입한 뒤 적당히 정리하면,

$$\Delta i_f = \frac{1}{R_{CT}} \cdot \Delta E - \left[\frac{k_f}{\sqrt{D_o}} - \frac{k_b}{\sqrt{D_R}} \right] \Delta \frac{i_f}{\sqrt{j\omega}} \quad (39)$$

이 된다. 이 식을 다시 $\Delta E/\Delta i_f$ 가 되도록 배열하면

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_f} = Z(\omega) = R_p \cdot \left[1 - \frac{\lambda}{\sqrt{j\omega}} \right] \quad (40)$$

가 되는데 여기서

$$\lambda = \frac{k_f}{D_o^{1/2}} + \frac{k_b}{D_o^{1/2}} \quad (41)$$

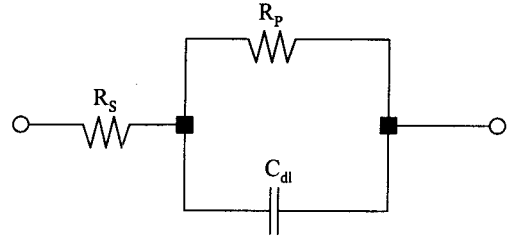


그림 7. 확산에 의한 전해반응에의 고려한 Randles의 동등회로.

이다. 식 (40)은 조그마한 교류를 걸어줄 때에 생기는 impedance이며 전하이동상수(k_f 및 k_b) 및 확산 계수와 교류의 주파수만 그의 크기를 결정하는 데에 역할을 한다. 더욱이 이 impedance는 전하전이 저항 R_p 에 직접 더해져서 전체의 impedance가 결정되므로 그림 4에 보인 동등회로에 나타난 R_p 와 직렬로 연결된 것으로 해석할 수 있다. 따라서 이를 포함한 동등회로는 그림 7에 보인 바와 같다. 새로 얻은 저항은 $-W$ 로 표시했으며 이를 Warburg impedance라고 부른다.⁶ 또 그림 7에 보인 동등회로를 Randles 동등회로라고 한다.⁶ Warburg impedance는 위에서 지적한 바와 같이 전해물질의 확산으로 인한 비효율적인 질량운반(mass transfer)이 전하전이에 얼마만큼의 저항을 제공하느냐를 나타낸다. 이 impedance는 식 (40)이 보이는 바와 같이 교류의 주파수의 $-1/2$ 승에 비례하므로 주파수가 아주 높을 때는 R_{CT} 만 남게 되어 Warburg impedance는 실질적으로 없어지게 되지만 주파수가 아주 낮을 때에는 이의 기여가 커지게 된다.

즉 주파수가 높을 때에는 질량운반이 교류의 변화에 비해 훨씬 느리므로 어차피 저항을 제공하지 못한다고 보게 될 것이다. 반면에 낮은 주파수하에서는 전류의 변화에 의한 전극표면에서의 농도의 변화가 느리며 질량운반이 이 변화를 따라 다니느라고 전하전이에 대해 방해를 주게 되며 이것이 곧 Warburg impedance라는 형태로 나타난다. 이제껏 설명한 세항들, 즉 전하전이 저항 R_{CT} , 이중층으로 인한 impedance 및 Warburg impedance를 모두 합치면 전체 impedance가 계산되는데 이는 매우 복잡한 식으로 표현된다.

이를 낮은 주파수에서 얻어지는 값으로 간소화시키면

$$Z(\omega) = R_s + R_p \left[1 + \frac{\lambda}{(2\omega)^{1/2}} \right] - R_p^2 \cdot \lambda^2 \cdot C_{dl} + \frac{R_p \cdot \lambda}{\sqrt{j\omega C}} \quad (42)$$

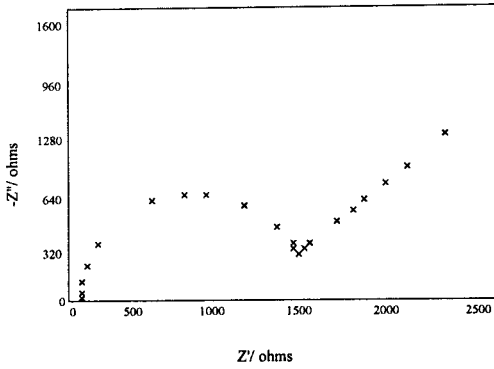


그림 8. 그림 7에 보인 동등회로에서 얻어질 것이 예상되는 complex impedance. 이 계산에 사용한 k_f 는 1×10^3 cm/s이고, 확산계수는 5×10^{-6} cm²/s임 (이로부터 계산되는 λ 값은 0.4472임).

가 된다. 이 식에 적당한 R_p , C_{dl} , 및 λ 값들을 사용하여 주파수의 함수로 $Z''(\omega)$ 와 $Z'(\omega)$ 를 계산하여 도시하면 그림 8에 도시한 결과를 얻는다.

이 그림에서 보는 바와 같이 주파수가 낮은 영역에서 Warburg impedance는 45° 각도로 증가하며 그 선의 Z' 축의 절편은 $R_p + R_{CT} - R_{CT}^2 \cdot \lambda^2 \cdot C_{dl}$ 이 되고 이로부터 확산상수와 전하전이의 반응 속도를 구할 수 있다.

4.3 직선성 확산(Linear Diffusion)의 경우

전해질이 아주 얇은 전해조(두께 δ cm)속에서 전해를 할 때는 전극 표면으로부터의 농도의 경사가 직선적으로 증가(전해되는 화합물의 경우) 또는 감소(전해되는 생성물의 경우)된다.

이와 같은 경우의 경계조건은

$$x < \delta \text{ 일 때: } C_i(x,t) = C_i(0,t) + [C^* - C_i(0,t)] \cdot \frac{x}{\delta} \quad (43-1)$$

이고

$$x < \delta \text{ 일 때는; } C_i(x,t) = C_i^* \quad (43-2)$$

이 된다. 이들 경계조건을 사용하여 일반해(식 (34))의 B계수를 정한 다음 위에서 거쳤던 경로를 거쳐 impedance를 계산하면

$$Z(\omega) = R_p \left[1 + \frac{k_f \cdot \tanh(\delta(j\omega/D_o)^{1/2})}{(j\omega D_o)^{1/2}} - \frac{k_f \cdot \tanh(\delta(j\omega/D_R)^{1/2})}{(j\omega D_R)^{1/2}} \right] \quad (44)$$

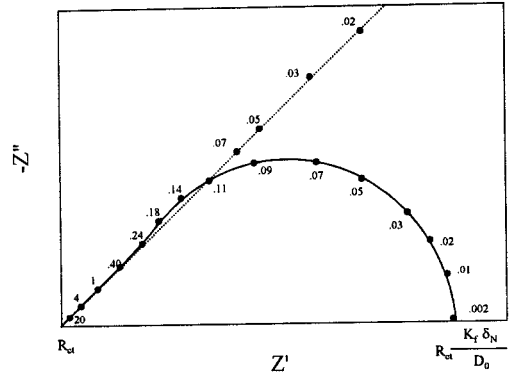


그림 9. 매우 얇은 전해조에서 반응(식 (21))과 같은 전해반응만 있을 때에 예상되는 complex impedance.

을 얻는다. 이를 주파수의 함수로 도시하면 그림 9에 도시한 것과 같은 결과를 얻게 된다.

식 (44)를 잘 검토해 보면 thin layer cell(TLC) 또는 전기 화학적으로 활성적인(electroactive) 박막전극에서 impedance 측정으로부터 얻어지는 결과에 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

즉 i) $\delta \rightarrow \infty$ 일 때에는 $\tanh(\delta(j\omega/D_o)^{1/2})$ 항이 1이 되어 식 (40)에서 이미 본 바와 같이 되며 이는 반 무한성 확산조건하에서 실험했을 때와 같은 결과를 얻음을 알 수 있다. 즉 식 (40)은 식 (44)의 특수해임을 알 수 있다.

ii) δ 가 유한하더라도 $\omega \rightarrow \infty$ 일 때는 역시 위와 같은 결과를 얻게 됨을 알 수 있다.

여기서 전자의 경우에는 반 무한성 확산 계이므로 직선성 확산 계가 아니지만, 후자의 경우에는 박막전극 또는 TLC임에도 이와 같은 결과가 기대됨을 명심하기 바란다. 즉 그림 9에서 보인 바와 같이 높은 주파수 영역에서 벌써 직선이 나타난 뒤 낮은 주파수에서 반원에 가깝게 완성한다. 이와 같이 행동하는 이유는 아주 높은 주파수의 교류를 적용하는 경우에는 이 교류를 따라 다니는 전하 물질의 움직임이 전하전이에 저항을 제공하기 때문이다.

이 그림으로부터 알 수 있는 사실은, 초기의 직선의 절편으로부터 R_p 를 구할 수도 있지만 낮은 주파수쪽의 절편으로부터는 $(R_{CT} \cdot k \cdot \delta)/D_o$ 를 구할 수 있다. 따라서 세 개의 상수 중 두 개를 다른 방법으로 구한 다음 나머지 상수를 구할 수 있다.

5. Impedance 결과의 도시 방법들

위 절에서 이미 보였던 바와 같이 Z'' (imaginary reactance, 허수부분)를 y축에 Z' (real resistance, 실수부분)를 x축에 도시하는 방법을 Nyquist 도시법 (Nyquist plot)이라고 부른다. Nyquist 도시법의 장점은 전기화학반응의 특징을 한 눈에 볼 수 있는데 있다. 즉 R_s , R_p 및 C_{dl} 을 구할 수 있는데 이들이 전기화학 반응을 기술하는 데에 중요한 파라미터들임은 말할 나위가 없다.

위 절에서 설명한 대로 R_s 와 R_p 는 Nyquist plot의 x축 절편만 읽으면 되므로 매우 간단히 구할 수 있다. 그리고 $Z'' - Z'$ 의 그래프 반원의 Z'' 값의 최고를 나타내는 주파수가 회로의 시간정수 (time constant)의 역수인 $R_{CT} \cdot C_{dl}$ 에 해당한다. 따라서

$$\tau = R_p \cdot C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f} \quad (45)$$

을 얻게 되고 이로부터 C_{dl} 을 얻을 수 있다.

두 번째로 많이 쓰이는 도시법은 Bode 법이라고 하는데 이 방법은 두 가지로 나뉜다. 이 중 하나는 $\log |Z|$ 를 $\log(\omega)$ 에 대해 도시하는 방법이며 다른 방법은 두 벡터간의 위상각(그림 3 및 식 (13) 참조), 즉 ϕ 를 $\log(\omega)$ 에 대하여 도시하는 법이다. 이 두 방법은 그림 10에 보였다.

그림 10에 도시한 방법의 해석은 식 (22)에 의하여 쉽게 할 수 있다. 즉 주파수가 낮을 때는 $\log |Z|$ 의 값은 $\log(R_s + R_p)$ 이며 주파수가 아주 높을 때는 $\log(R_s)$ 임을 쉽게 알 수 있다. 주파수 값의 중간 영역에서의 값들을 해석하자면 식 (22)에 대하여 두 어가지를 간략화 해야 한다. 주파수가 크지도 적지도 않을 때는 식 (22)가

$$Z(\omega) \cong \frac{1}{\omega C_{dl}} \quad (46)$$

로 간략화 됨을 보일 수 있으며 이 식의 양변에 \log 를 취하면

$$\log(Z(\omega)) = -\log(\omega) - \log(C_{dl}) \quad (47)$$

이 된다. 따라서 $\log(Z(\omega))$ 를 $\log(\omega)$ 에 대하여 도시하면 직선은 -1 이 되고 그 절편은 $-\log(C_{dl})$ 이 된다.⁷ 이때 $\omega=0$ 일 때의 $Z(\omega)$ 의 값이 바로 $1/C_{dl}$ 임을 알 수 있다.

한편 ϕ 를 $\log(\omega)$ 에 대하여 도시하면 ϕ 의 최대치

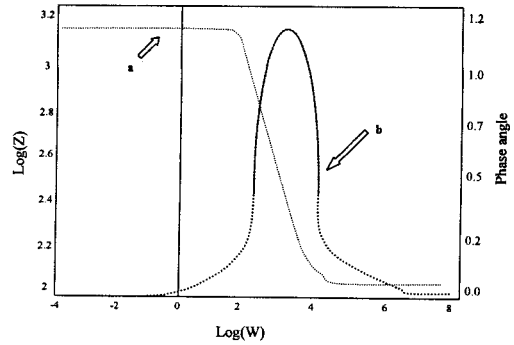


그림 10. 그림 6에서 사용한 값들을 사용해서 그린 Bode plots: (a) $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ 및 $\log \phi$ vs. $\log \omega$.

를 통과하게 되는데 이때의 주파수 ω_{max} 는 다음식으로 나타내진다.⁸

$$\omega_{max} = \frac{1}{R_p \cdot C_{dl}} \cdot \left[1 + \frac{R_p}{R_s}\right]^{1/2} \quad (48)$$

이로부터도 C_{dl} 을 쉽게 구할 수 있음을 알 수 있다.

끝으로 $\log Z''$ 의 값을 $\log(\omega)$ 에 대하여 도시하는 방법도 있다. 그림 11에 그 예를 보였다.

Kending와 Mansfeld에 의하며 이와 같은 도시에서는 종(bell)과 같은 형태의 곡선이 얻어지며 곡선의 오른쪽 반을 적분해서 얻어지는 값이 바로 R_p 에 해당한다.⁹

즉

$$R_p \cong 2.932 \left| \int_{-\infty}^{\log(\omega_{max})} Z''(\omega) \cdot d \log_{10} \omega \right| \quad (49)$$

이며 이 방법으로부터 R_{CT} 를 쉽게 구할 수 있다. 이와 같은 방식의 그림표를 그림 11에 보였는데, 이로부터 구한 R_p 의 값이 $1,214 \Omega$ 으로 위에서 임의로 정했던 값과 5% 이내에서 일치한다. 주파수간의 간격을 적게 하면 이 값이 더 사실의 값에 가까이 간다.

이와 같이 여러 방법을 나열하는 이유는 어느 한 방법만 사용하면 될 때도 있지만 때로는 한 가지 방법이 명확한 답을 제시하지 못할 때가 많기 때문이다. 이를테면 Nyquist plot을 얻을 경우 잘 정의된 반원이 얻어지지 않는 경우가 많으며 이럴 때는 다른 방법을 동원하면 좀 더 쉽게 문제를 볼 수 있기 때문이다. 어쨌든 기본방법과 방정식들을 제시했으므로 이들을 전산기 모형 (computer model)에 맞추

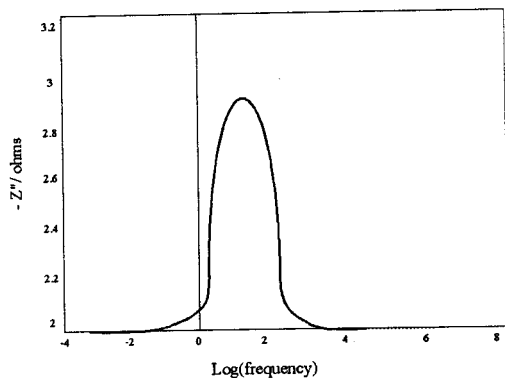


그림 11. 그림 6에 사용한 값들을 사용해서 그린 kendig-Mansfeld plot.

어 원하는 숫자를 얻을 수도 있음을 지적한다.

6. Impedance 측정방법들

지금까지 impedance란 무엇이며 전기화학에서 이 값들을 어떻게 전기 화학 반응 계의 해석에 응용하는가를 다루었다. 이제 어느 정도의 기초를 다루었으므로 실제로 impedance의 값을 어떻게 측정하는가를 간단히 살펴보기로 하자.

Impedance의 측정은 근본적으로 저항의 측정과 같으므로 교류회로에서 저항을 측정하는 방법이면 모두 사용할 수 있다. 여기서 교류를 사용한다는 개념은 매우 중요한데 그 까닭은 직류를 사용하면 이중층 축전기(double layer capacitor)를 충전할 뿐 측정이 불가능하기 때문이다. 또 한가지 중요한 이유는 직류를 전해조에 사용하는 경우에는 전해가 일어나기 때문에 아주 조그만 교류파를 사용해야 한다. 우리는 잘 알고 있는 ac bridge를 사용하는 방법도 있지만 이는 매우 긴 시간이 걸리고 지루하므로 여기서는 이런 방법이 있다는 사실만 지적할 뿐 더 이상 언급하지 않겠다.

x-축에는 실험에 사용한 교류파를 y-축에는 전해조로부터 얻어지는 전류를 전위로 바꾸어서 넣어주면 얻어지는 소위 lissajous의 그림으로부터 전위벡터와 전류벡터간의 위상차(ϕ) 및 전체 impedance의 값을 얻을 수도 있다. 이들을 식들 (16)과 (17)로 분해하여 각 성분인 허수 및 실수부분의 값들을 구할 수 있다. 이와 같은 방법은 정확도 및 정밀도가 낮을 뿐 아니라 교류의 주파수가 낮으면 사용할

수 없으므로 여기서는 더 이상 설명하지 않겠으나 기초 전자공학 또는 기초 물리 실험책에 잘 다루어져 있으므로 참조하길 바란다.¹⁰

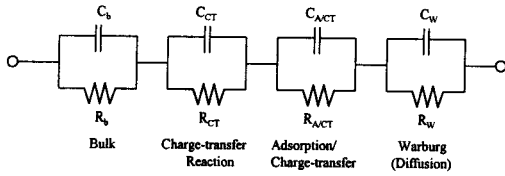
비교적 잘 정의된 전기 화학 계에서는 이 방법만 사용해도 충분할 수가 있다. 이 방법을 사용하는 것을 추천하는 것은 아니나 oscilloscope를 사용해서 impedance 측정 시 항상 신호의 상태를 늘 보는게 실험하는 중간에 무엇이 잘못되어 가는가를 판정하는 데에 매우 유용하다.

현재 널리 사용되는 방법들을 lock-in amplifier를 이용해서 phase sensitive detection을 사용하는 방법, frequency response analyzer를 사용하는 방법, 그리고 fast Fourier transform을 사용하는 방법 등이 있는데 지면 관계상 자세한 설명은 생략하고 참고문헌을 살펴보기 바란다.

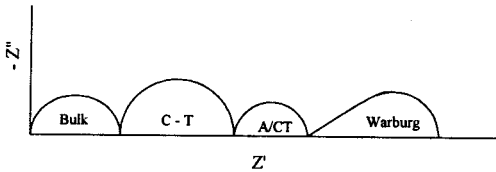
7. Impedance 측정방법의 응용에

Impedance 측정방법이 알려지고 전기화학 연구에 도입된지도 꽤 오래되지만 비교적 인기를 누리게 된 것은 최근의 일이라 하겠다. 그러나 지금껏 나온 결과를 총론으로 다루기는 그 양이 너무나 방대하여 여기서는 impedance 측정법이 가지는 특이한 장점을 이용하는 결과 몇 가지만을 기술하겠다.

전지나 연료전지의 중심이 되는 반응이 전기화학 반응이란 것은 우리가 잘 알고 있는 사실이다. 전지에 관한 전기화학엔 여러 가지 종류가 있을 수 있는데 이를테면 수용액성 전지에 해당하는 전기화학이 보통의 전기화학과 다를 리가 없는 것이다. 그러나 전지 중에는 매우 다른 환경 하에서 일어나는 전기 화학을 이용하는 경우가 많다. 이를테면, zirconia나 β -alumina같은 고체물질 또는 polyethylene oxide (PEO)와 같은 고분자를 전해질로 사용하는 경우에는 그에 연관된 전기화학이 보통의 용액에서 일어나는 반응과 매우 다를 것이라는 것은 쉽게 짐작이 간다. 또한 Li-SOCl₂전지도 그 반응이 매우 특이한데 그 이유는 Li이 SOCl₂와 접촉하는 즉시 전부 녹아 버려야 함에도 전지반응을 일으킬 때까지는 두 성분이 그대로 보존되기 때문이다. 이처럼 특이한 경우에는 보통의 전기화학적 방법으로는 연구하기 쉽지 않으며 이런 때에 impedance 측정법이 매우 유용할 수 있다. 이 절에서는 이와 같이 특이한 경우를 잠깐 살펴보기로 하자.



(a)



(b)

그림 12. 고체 전해질의 모형 동등회로 및 그로부터 예상되는 complex impedance의 Nyquist plot.

고체 전해질이나 PEO같은 전해질은 그 자체의 전도가 낮을 뿐 아니라 그들이 고체인 관계로 전해질-전극간의 계면 또한 균일하기가 힘들다. 뿐만 아니라, 이들로 만들어진 전지들은 매우 얇아서 TLC로 간주됨으로 물질 운반의 형태도 4.3절에서 기술한 모형에 가깝다. 이와 같은 이유로 인하여 그 동등회로는 그림 12(a)에 보인 바와 같이 나타낼 수 있으며 이로 인한 impedance 측정결과의 Nyquist plot 또한 그림 12(b)에 도시한 것과 같은 결과가 예상된다. 실제로 측정 가능한 주파수의 범위 등이 허용치 않으므로 그림 12(b)에 보인 반원이 모두 관측되기는 힘든 일이지만, Badwal 등은 예측과 비슷하게 일치되는 결과를 보고했다. 이와 같이 특이한 예외에도 우리가 잘 아는 전지반응들도 impedance 측정방법으로 매우 많이 연구가 되어 있다. 이 밖에도 많은 전기화학적 반응의 연구에 impedance 측정이 응용되어 왔지만 여기서는 이 정도로 마치고자 한다. 이미 지적한 바와 같이 impedance 측정이 위에서 든 예에만 한정되거나 그들에게만 적합한 방법은 아니다. 4절 전반에서 언급한 바와 같이 어떤 전기화학적 반응이건 그 전하전이 과정은 impedance로 모형화할 수 있고, 또 반응에 연관된 물질운반 과정 또한 쉽게 impedance로 기술된다. 이 절에서

든 예들은 다른 방법으로는 연구하기 힘든 분야에 impedance 측정이 특이한 역할을 하는 경우들이다.

8. 맺음말

지금까지 impedance 측정법에 연관된 간단한 개념을 비롯해서 그에 연관된 이론, 측정방법 및 그 응용을 간단히 살펴보았다. 이미 언급한 대로 이 분야의 최근 연구에 관한 총론을 의도했던 바가 아니었고, 대신에 이 분야를 알기 쉽게 해설하려고 노력했다. 필자의 생각으로는 이 정도의 지식으로 impedance 측정을 통한 연구를 시작하려는 독자들에게 기본은 제공했다고 생각하며 더 자세한 것은 다음 절에 첨부한 참고문헌을 참조하기 바란다.

참 고 문 헌

1. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", Wiley/Interscience, New York, 1987.
2. P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics", Wiley/Interscience, New York, 1965.
3. J. O.M. Bockris and S. U. M. Kahn, "Surface Electrochemistry", Plenum, New York, 1993.
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley/Interscience, New York, 1980.
5. D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370C (1952).
6. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 327 (1948).
7. F. Mansfeld, *Corrosion*, **36**, 301 (1981).
8. F. Mansfeld, M. Dendig, and S. Tsai, *ibid.*, **38**, 570 (1982).
9. M. Dendig and Mansfeld, *ibid.*, **39**, 466 (1983).
10. See for example, F. J. Holler, J. P. Avery, S. R. Crouch, and C. G. Enke, "Experiments in electroics, Instrumentation and Microcomputer", Unit 2, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park, CA., 1982.
11. H. V. Malmstat, C. G. Ende, and S. T. Crouch, "Electronics and Instrumentation for Scientists", Chapter 8, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park, CA., 1982.