

## Current characteristics of Cu/NaCl electrolyte/Zn electrochemical cell

김 용 혁\*  
(Yong-Hyuk Kim)

**Abstract** - The characteristics of electric current for the voltaic cell are important for electric power applications. In this paper, an electrical equivalent model consist of three resistors and a capacitance for the Cu/NaCl solution/Zn electrochemical cell is proposed. The capacitance which exists in the Zn electrode/electrolytic interface increased according to Zn electrode area, but cannot affect almost in electric current. Complex impedance plot was used to analysis the interface effect for Zn/electrolyte. This result shows that the interface is similar with the electric transmission line. The short current measurements were conducted to investigate the effects of hydrogen peroxide, the watery sulfuric acid and NaCl aqueous solution. As the hydrogen peroxide increased, the electric current increased because the hydrogen gas being converted with the water. Also electric current increased significantly with increase of the hydrogen ion with the watery sulfuric acid and increased with increase of  $\text{Na}^+$  ion and  $\text{Cl}^-$  ion in the NaCl electrolyte.

**Key Words** : NaCl electrolyte, Hydrogen peroxide, Electrochemical cell, Complex impedance

## 1. 서 론

일반적으로 전기화학전지의 화학반응에 따른 전류의 흐름은 금속전극과 전해질 사이의 전하이동 메카니즘과 매우 밀접하게 관련된 것으로 알려져 있다[1-3]. 갈바니전지는 자발적인 화학반응에 의해서 서로 다른 두 전극 사이에 전위차를 생성하고 전해질을 통해서 전류를 공급하는 소위 전기화학작용을 이용한 전지이다. 특히 전극과 전해질이 접촉되어 있는 계면은 전기에너지를 생성하고 전하를 전송하는데 있어서 매우 핵심적인 역할을 담당한다. 즉 전극/전해질 계면에서의 화학적인 기울기는 전기화학반응을 일으키는 구동력을 제공하고 계면 자체는 전하를 저장하고 방전하는 콘덴서로서의 역할을 담당한다. 이와 같은 이유로 계면과 관련된 많은 전기회로 모델들이 제시되었다. 1879년 Helmholtz는 전극/전해질 계면의 해석을 위하여 음 전하를 갖는 전극과 전해질 내의 양 이온이 정전인력으로 결합된 일종의 평판 콘덴서 형식의 분자단위 전기이중층(EDL) 개념을 처음으로 도입하여 전하층이 집중된 가상의 모델을 제시하였다. 이어서 Gouy and Chapman은 도체표면으로부터 전해질 내로 이온들이 이동하는 확산이중층에 대한 모델을 볼츠만 분포를 도입하여 제안하였고 1924년 Stern은 앞의 두 이론을 결합하여 고체/액체 계면에서의 전하생성에 대한 전기적 모델(GCS model)을 제안하였다[4-6]. 최근에 J.H. Chang 등은

생체신호용 검출전극에 적합한 저주파 영역에 대한 전극/전해질 계면의 전기회로 모델을 제시하였다[7]. 이와 같이 전극/계면에 대한 많은 모델들이 제시되고 있지만 전지 전체를 포괄하는 거시적인 관점에서의 전류흐름에 대한 보고는 아직 미비한 편이다.

기전력의 생성과 전류의 흐름에 있어 핵심적인 역할은 도체/전해질 계면뿐 만이 아니라 전해질의 농도, 화학성분, 용해된 이온들의 이동도 등을 포함해서 외부저항 그리고 산화/환원작용을 하는 전극재료 등에 의해서 영향을 받게 되므로 전기화학전지에 대한 전류특성을 이해하기 위해서는 이들의 영향을 전반적으로 고려해야만 한다.

전기화학전지는 외부회로에 기전력을 공급하는 기능을 갖기 때문에 가능한 한 큰 전류가 흐르지 않으면 안 된다. 그러나 모든 에너지 시스템이 그러하듯이 화학전지 또한 전자와 이온의 이동을 방해하는 요소들에 의해서 전류의 흐름이 제한될 수밖에 없다. 그러므로 전류흐름을 방해하는 저항성분에 대한 탐색은 전지의 효율성 향상 면에서 근원적으로 검토해야할 부분이다. 비록 전기화학전지에 대한 많은 모델들이 계면 이중층 관점에서 제시되었지만 전극재료, 전해질의 종류, 용해물질, 이온의 종류 등이 각각 다르기 때문에 모든 실험적 상황에 맞는 모델로 일반화 하는 데에는 한계가 있다.

따라서 본 논문에서는 화학전지로부터 생성되는 전위와 전위로부터 전극 사이에 흐르는 일련의 전류흐름이 제어되는 기본적인 저항요소 만에 의한 등가회로 모델을 이용하여 전류흐름에 미치는 저항요소들의 특성변화에 대해 조사하였다. 이를 위하여 전해질 농도와 감극제 등의 변화에 따른 개방전압과 단락전류의 변화에 초점을 맞추어 검토하였다.

\* 정 회 원 : 경원대학교 전기공학과 교수 · 공박

E-mail : kimyh@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2010년 6월 30일

최종완료 : 2010년 8월 24일

## 2. 전기적 등가모델

구리-전해질-아연으로 구성된 갈바니 전기화학전지에 있어서 전류흐름은 근본적으로 화학적 반응에 의한 것으로 두 전극과 전해질 사이의 산화/환원작용에 따른 전자와 이온의 이동에 의해서 일어난다.

첫째는 외부회로를 통한 전자의 이동에 의한 것으로 이온화 경향이 큰 Zn은 전해질과의 화학반응에 의해서 Zn 금속 내부에 높은 전자밀도를 형성하지만 Cu는 Zn보다 이온화 경향이 작기 때문에 상대적으로 낮은 전자밀도를 형성한다. 따라서 전자밀도 차에 의해서 외부회로를 통해서 Zn전극에서 Cu전극 방향으로 전자가 이동하게 됨으로서 전류흐름이 생긴다. 둘째는 전해질을 통한 이온의 이동에 의한 것으로 수용액 상태의 전해질인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 이온은 전해질 용액 내에서 Na<sup>+</sup> 이온들은 Cu측으로 이동하고 Cl<sup>-</sup> 이온들은 Zn측으로 이동함으로써 외부도체를 통한 전자의 방향과 일치된 흐름을 갖게 된다. 일반적으로 전류는 전자의 이동방향과 반대 방향으로 흐르는 것으로 정의하기 때문에 전지를 전력공급원으로 본다면 Cu전극이 +가 되고 Zn전극이 -가 된다.

Zn 전극과 Cu전극에서의 화학반응은 다음으로 된다.



이온화 경향이 큰 Zn금속은 전해질 내에서 빠르게 용해되면서 Zn<sup>2+</sup>이온과 전자를 생성하게 되는데 이때 Zn<sup>2+</sup>이온은 전해질 내로 흡수되고 전자는 회로를 통해서 Cu전극으로 흐른다. 그리고 수용액 내에 존재하는 H<sub>2</sub>O는 전극전위의 영향으로 OH<sup>-</sup>와 H<sup>+</sup>로 분해되는데 OH<sup>-</sup>는 Cl<sup>-</sup> 이온과 마찬가지로 산화전극(Zn)으로 이동하여 전하의 평형을 이루고 H<sup>+</sup>는 환원전극(Cu)전극으로 이동해서 2e<sup>-</sup>와 결합하여 수소기체를 만든다. 즉 Cu 전극은 이온화 경향이 작기 때문에 전해질과 반응을 하지 않고 단지 Zn전극으로부터 전자를 받아들여서 전해질 내의 수소 이온과의 결합을 통해서 수소기체로 환원시키는 역할을 하게 된다.

금속도체와 수용액과 만나는 계면에는 금속 내부에 생성된 -전하와 전해질 내의 +전하에 의해서 전기분극이 형성된다. 이 계면의 전기분극은 결국 전하 캐리어의 이동을 방해하는 일종의 전위방벽으로서 전극과 수용액 사이의 전류흐름을 제한시키게 된다.

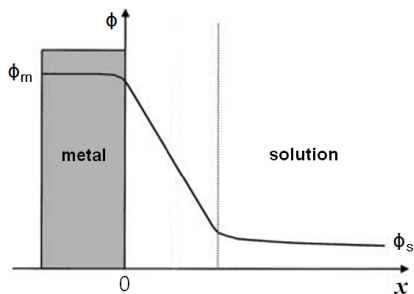


그림 1 금속/전해질 계면의 전위분포  
Fig. 1 Electric potential distribution of the metal/electrolyte interface

그림 1은 계면전위에 대한 CGS 모델을 나타낸 것이다. 그림과 같이 전위분포가 전해질 내로 확산되면서 전위는 일정한 크기의 기울기(dφ/dx)를 수반하게 된다. 전위 기울기는 전해질 내에서는 +, -전하가 평형을 이루게 되어 dφ/dx=0로 되지만 계면 근방에서는 전극의 -전하와 전해질의 +전하가 집중된 전기이중층을 형성하기 때문에 전하의 축적작용이 일어나게 되므로 커패시터로 취급할 수 있다[8]. 전위분포에 따른 전하량은 Gaussian정리에 의해서 다음 식으로 나타낸다[9-10].

$$q = \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{d\phi}{dx} \right) \int dS = \epsilon \epsilon_0 A \left( \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3)$$

이 GCS 모델로부터, 이중층 계면에 대한 커패시턴스는 다음 식으로 된다.

$$C_i = \frac{dq}{dU} = \frac{dq}{d\phi} = \epsilon \epsilon_0 A \frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4)$$

따라서 GCS 모델은 전극면적 A에 대해서 선형성을 나타내며 대전된 전기이중층의 전극에 대한 전위와 전해질의 유전율에 대한 의존성을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 전해질 농도가 증가할수록(높은 전도성) 전위 φ가 증가하기 때문에 커패시턴스가 증가되는 경향을 나타내게 된다.

그림 2에 전류흐름을 제한하는 저항성분에 대한 전기적 등가회로를 나타내었다. 외부회로에 연결된 금속 도체는 전기저항이 매우 작기 때문에 저항요소에서 배제될 수 있다. 따라서 화학전지의 전류흐름을 제한하는 저항은 전해질 내에서 금속 도체와의 화학적 작용이나 전해질 자체의 성질에 좌우된다.

Cu전극에서는 물 분자로부터 해리된 수소이온이 Zn전극으로부터 유입된 전자와 결합하여 수소기체를 만들기 때문에 이 수소기체 거품의 영향으로 뒤이은 수소와 전자의 결합은 방해받게 된다. 따라서 전류흐름을 방해하는 수소기체 발생에 따른 전류제한 요소를 등가저항 R<sub>h</sub>로 나타낸다.

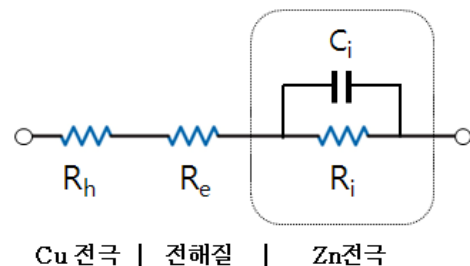


그림 2 전기화학전지의 등가회로 모델  
Fig. 2 Equivalent model of electrochemical cell

한편 전해질 용액 내에서 +이온이나 - 이온들은 전해질 내를 통해서 상대전극으로 이동하게 된다. 그런데 이온은 전자에 비해서 부피와 무게가 매우 크기 때문에 이동 속도가 느리고 또한 이온들 간의 충돌이나 이온농도 등의 영향

으로 전하의 흐름이 원활치 않게 되므로 전류는 자연 감소할 수밖에 없다. 이와 같이 전해질 이온들의 이동 성분에 의해서 생긴 저항이 전해질 저항으로서 두 전극 사이에 걸린 저항  $R_e$ 로 증가화 된다.

그리고 Zn표면에 위치한 원자들은 전해질과의 반응에 의해서 반드시 이온화되어 그들 스스로 Zn금속에서 분리되어 전해용액 속으로 떨어져 나가게 된다. 이와 같이 Zn이온으로의 분리과정을 통해서 생성되는 Zn이온은 금속 내부에 존재하는 전자와 계면을 형성함으로써 전기적으로 쌍극자 형태의 전기이중층을 만들기 때문에 전류제한 요소로 작용하게 되므로 저항  $R_i$ 로 증가화 된다. 이와 더불어 Zn전극 표면에서 발생하는 수소기체에 의한 영향도  $R_i$  성분 안에 포함된다.

앞에서 기술한 바와 같이 전극/전해질 계면에는 금속표면의 이온과 전해질 이온에 의한 정전력에 의해서 형성된 전기이중층의 가장 큰 특징은 전하를 축적할 수 있는 콘덴서 기능을 갖게 되는 것이다. 따라서 전극/전해질 계면은 저항 성분  $R_i$  이외에 커패시터 성분  $C_i$ 가 병렬로 연결된 회로로 증가화 되며 두 성분을 결합해서 임피던스  $Z_i$ 로 나타낼 수 있다.

따라서 그림 3의 등가회로 모델에서 양 단자간의 등가임피던스  $Z(\omega)$ 는 다음 식으로 된다.

$$Z(\omega) = R_h + R_e + \frac{R_i X_C^2 - jR_i^2 X_C}{R_i^2 + X_C^2} = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (5)$$

즉  $Z(\omega)$ 의 주파수변화에 따른 복소 임피던스를 측정함으로써 각 부분에서의 저항의 변화를 알 수 있다.  $\omega \approx 0$ 인 경우,  $X_C \approx \infty$ 가 되므로 C는 개방회로로 작용하므로 전체 임피던스는  $Z(0) = R_h + R_e + R_i$ 로 되고  $\omega \approx \infty$ 인 경우,  $X_C \approx 0$ 가 되어 C는 단락회로로 작용하므로 임피던스는  $Z(\infty) = R_h + R_e$ 로 된다.

### 3. 실험

전해질 용기의 크기는 6cm(L) x 5cm(W) x 3.5cm(d)인 PVC 사각 용기를 사용하였다. 그리고 산화전극으로 Cu판을 사용하였고 환원전극으로는 Zn판을 사용하였다. 전극의 크기는 5cm(L)x3.5cm(W) x0.5cm(t)이며 전극 간 거리는 4cm로 하였다. 전해질 성분에 대한 영향을 조사하기 위하여 증류수, 정류수 그리고 NaCl 수용액(3Wt%)을 사용하였다. 각 요소에 따른 전류변화 특성을 관찰하기 위하여 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 20%용액과 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1%용액을 사용하였다. 계면에서의 복소임피던스 측정은 LF Impedance Analyzer (HP 4192A)를 사용하여 20Hz~10MHz에서 측정하였다. 단락전류 측정은 Digital ammeter (DA-101B)를 사용했으며 개방전압은 Digital voltmeter(DA-101A)로 측정하였다. 전지의 개방전압과 단락전류는 회로연결 1분 후의 값을 측정값으로 하였다. 전해질 농도는 Digital salt meter (GMK50)를 사용하여 0.0 ~ 10.0% 범위에서 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 전해질 성분에 따른 단락전류

전해질 성분이 전류변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 증류수, 정류수, NaCl수용액(3.0W%)에 대한 전류크기를 그림 3에 나타내었다. 증류수에서는 0.1mA의 매우 미약한 전류가 흘렀으나 불순물이 제거된 정류수에서는 0.3 mA 정도의 전류가 흘렀다. NaCl 수용액(3.0Wt%)에서는 대략 1.3mA정도의 큰 전류가 측정되었다. 그리고 개방전압은 전해질 성분에 관계없이 약 0.6V 정도로 측정되었다.

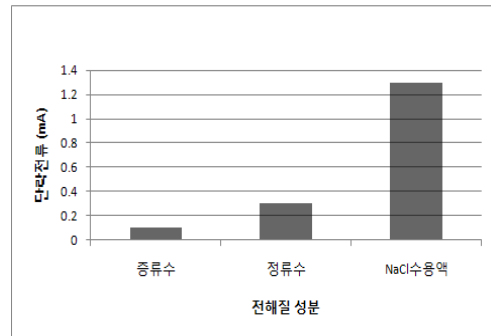


그림 3 전해질 성분에 따른 단락전류

Fig. 3 Short current according to electrolyte component

이 결과로부터 알 수 있는 것은 자연적으로 이온화된 물 분자의 수소와 산소에 의해서 양 전극에 전위차 0.6V가 생성된다는 것과 수소이온과 산소이온만의 작용으로 전류가 흐른다는 사실이다. 그러므로 회로에 전류가 흐르게 하는 1차적 요인이 수용액 내에 이온화되어 있는 OH<sup>-</sup>나 H<sup>+</sup>이온이라는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Zn 전극은 물 분자와 산화반응을 일으켜서 일정 크기의 전위(0.76V)를 형성하고 Cu 전극은 H<sup>+</sup>이온과 반응함으로써 환원전극의 역할을 한다. 이때 Cu전극은 전위를 형성하지 않고(V=0) 단지 전자를 환원 시킴으로서 Zn금속과 전위차를 형성한다. 이와 같은 현상은 전기분해 시 H<sup>+</sup>이온을 이용하기 위하여 전해액으로 묽은 황산용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 사용하는 원리와 같다고 볼 수 있다.

### 4.2 전극/전해질 계면 커패시턴스의 주파수특성

그림 2의 등가회로에서, 저항성분  $R_h, R_e, R_i$ 는 주파수 의존성이 없기 때문에 주파수변화에 대해서 상수로 작용하며 단지 커패시턴스 성분만이 주파수 의존성을 갖는다. 그림 4에 주파수 변화에 따른 계면에서의 커패시턴스를 나타내었다.

주파수가 증가함에 따라서 커패시턴스가 매우 급격하게 감소하는 특성을 나타내었다. 20Hz의 저주파수에서는 13mF 정도로 매우 큰 값을 나타냈으나 4kHz부터 20uF 이하로 감소하는 특성을 나타내었다. 저주파수에서 커패시턴스 값이 매우 큰 것은 매질이 NaCl 전해질로써 Na<sup>+</sup>이온과 Cl<sup>-</sup>이온이

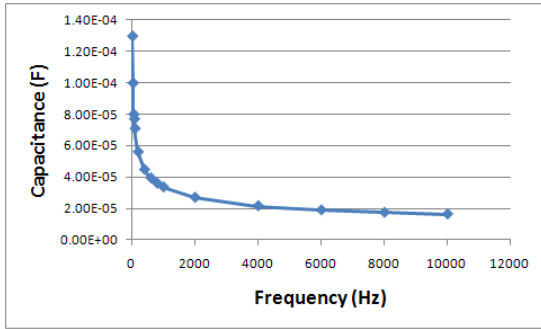


그림 4 계면 커패시턴스의 주파수특성  
Fig. 4 Frequency characteristics of interface capacitance

존재하기 때문인 것으로 보며 주파수가 증가함에 따라서 매우 급격하게 낮아진 것은 유전완화현상에 의한 것으로 생각된다. 보통 유전체 재료의 유전율은 주파수 의존성을 나타낸다. 즉 저주파수에서는 이온들의 이동이 교류전계변화에 따라서 매우 순조롭게 움직이지만 고주파수가 되면 이온들이 교류전계의 속도를 따라가지 못하기 때문에 주파수가 증가함에 따라서 유전율이 낮아지는 유전완화현상이 일어나게 된다. 전기화학작용에 의해서 생성된 전하는 Zn 전극과 NaCl 전해질 계면에서의 커패시터에 저장되면서 부하회로를 통해서 상대전극으로 이동된다고 볼 수 있다. 그러므로 Zn전극에서 Cu전극으로 이동되는 전하량은 계면 커패시턴스의 크기에 비례하게 하게 되므로 커패시터값을 증가시킴으로써 회로 전류량을 증가시킬 수 있을 것으로 본다.

### 4.3 Zn전극 면적에 따른 전류변화

앞에서 기술한 바와 같이 커패시터를 통해서 흐르는 전류는 Zn/전해질 계면의 커패시턴스와 관련될 것을 예상하였다. 커패시턴스에 관련된 현상을 조사 위하여 Zn전극 면적에 따른 커패시턴스와 단락전류의 변화를 조사하였다.

그림 5에 Zn전극 면적을 1~5배로 하였을 때의 커패시턴스 변화율  $\Delta C$ 과 전류 변화율  $\Delta I$ 를 나타내었다. 커패시턴스는 식 (3)과 같이 전극면적에 따라서 선형적으로 증가하는 특성을 나타내었다. 그러나 전류 I는 전극면적의 증가에 따라서 증가되는 경향으로 나타났으나 그 변화율은 매우 미미하게 나타내었다.

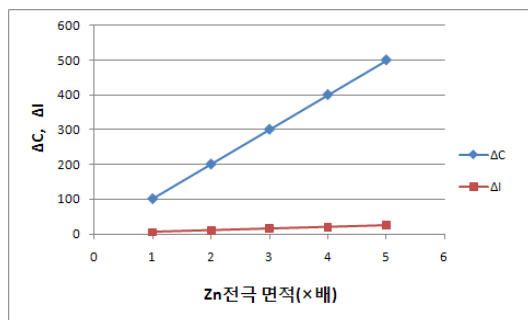


그림 5 Zn전극 면적에 따른  $\Delta C$  및  $\Delta I$   
Fig. 5  $\Delta C$  and  $\Delta I$  according to Zn electrode area

이와 같이 Zn전극에 대한 계면 커패시턴스의 큰 증가 폭에도 불구하고 부하전류의 변화율이 낮게 나타난 것은 전류량이 Zn전극의 계면효과 보다는 화학작용에 의한 전위차나 전해질의 전기전도성이 전기전도에 보다 지배적으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 이 결과를 바탕으로 앞으로 도체/전해질 계면에서의 전류변화에 대한 추후 연구가 필요할 것으로 본다.

### 4.4 복소임피던스

Zn 계면에서의 임피던스측정을 위하여 동종전극으로 구성된 샌드위치 구조의 Zn금속-전해질-Zn금속 구조의 시편을 사용함으로써 이중전극에 의한 전위차의 영향을 배제하였다. 그림 6에 주파수변화에 따른 복소 임피던스  $Z'$ 와  $Z''$ 를 나타내었다. 그림 5와 같이 커패시턴스가 주파수에 따라서 변하기 때문에 주파수가 변하고 있는 상황에서는 그림 2 등가회로에서  $C_i$ 를 상수로 취급할 수 없다. 그러므로 일반적으로 나타나는 Nyquist 전도가 반원의 형태로 나타나지 않고 직선적 변화를 보인 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 de Levie가 관찰한 다공질 전극과 전해질 계면을 저항과 커패시터가 직, 병렬로 연결된 전송라인으로 모델화한 복소임피던스 그래프와 거의 일치되는 경향을 보이고 있다[11]. 따라서 본 실험결과를 비교해 볼 때 전극/전해질 이중층 계면을 R/C 성분의 병렬회로로 단순하게 모델화 하였지만 실제로는 이들이 직, 병렬로 연결된 전송망의 구조적 특성을 갖고 있다고 볼 수 있다.

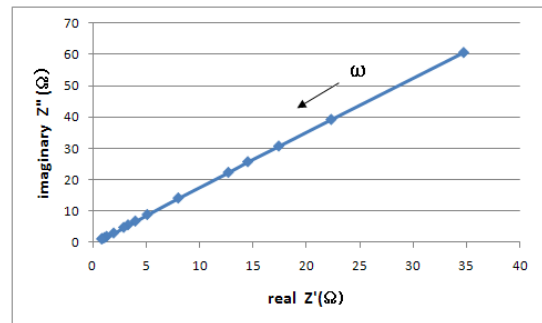


그림 6 복소 임피던스 그래프  
Fig. 6 Complex impedance spectrum of sample

### 4.5 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 감극제의 영향

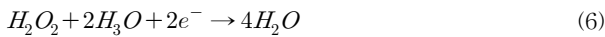
Cu-전해질-Zn으로 볼타전지를 구성했을 때 Cu전극에서는 Zn전극으로부터 이동한 전자와 전해질 내의 수소이온이 결합하여 H<sub>2</sub>기체를 생성하기 때문에 H<sub>2</sub>기체로 인해서 추가적인 전자결합이 방해를 받기 때문에 기전력이 낮아지는 것으로 보통 알려져 있다. 그러나 실험결과 Zn전극에서도 수소가 발생하는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 Zn전극과 수소가 1차적 반응에 의해서 생겨난 모든 전자가 외부 회로도선을 따라서 Cu전극으로 이동되는 것이 아니라 상당수의 전자가 다시 전해질 내의 수소이온과 반응함으로써 Zn전극에서 수소기체를 발생한다고 생각된다. 왜냐하면 도선

은 저항을 갖고 있는데 반해서 계면에서는 Zn 전극과 수소 이온이 직접 접촉되어 있기 때문에 화학반응이 빠르게 일어나기 때문이다.

따라서 그림 2의 등가모델에서 저항 Ri는 전기가중층 형성에 따른 전위장벽 형태의 계면저항과 수소기체와 Zn 표면과의 분극현상에 의한 저항이 동시에 존재하는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 수소기체의 발생에 의해서 생성되는 저항요소는 Cu전극 측의 Re 이외에 Zn전극 측의 Ri에도 일부 포함시켜 해석하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

이와 같이 전극에서 발생한 수소기체가 다시 전극에 달라붙어서 분극현상을 일으키기 때문에 전류의 흐름을 방해하게 되어 결국 전지의 내부저항이 증가하게 된다. 환원전극에서 분극현상을 일으키는 수소기체를 줄이기 위해서는 일반적으로 과산화수소나 이산화망간과 같은 산화제를 감극제로 사용한다.

과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에 의한 수소기체 반응식은 다음과 같다.



즉 수소기체는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 반응에 의해서 물로 환원되므로 분극현상이 완화된다.

그림 7에 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량에 따른 개방전압 및 단락전류의 상대변화를 나타내었다. 여기서, 상대변화량은 다음 식으로 구하였다.

$$\text{상대변화량} = \frac{\text{변화전류값} - \text{초기전류값}}{\text{초기전류값}} \quad (7)$$

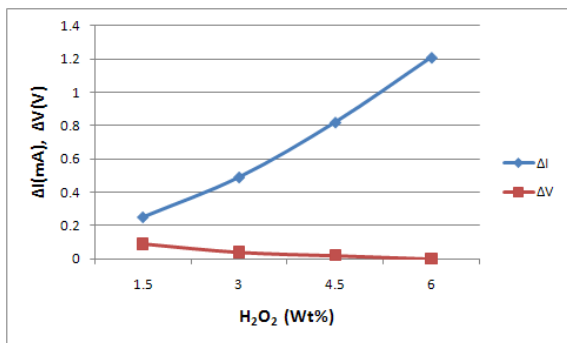


그림 7 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도에 따른 개방전압 및 단락전류의 상대변화량

Fig. 7 Relative variation of open circuit voltage and short current according to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량 1.5~6(Wt%)증가에 따라서 단락전류의 상대변화량이 0.25~1.2로 매우 큰 폭으로 증가하였으나 개방전압은 약간 감소되는 양상을 나타내었으나 변화의 크기에 있어서는 매우 작게 나타났다. 이와 같은 결과로부터 과산화수소의 첨가량이 많을수록 분극작용을 크게 완화시키는 것임을 알 수 있다. 앞에서 기술한 바와 같이 분극작용이 Cu전극 표면과 Zn전극 표면에서 동시에 발생되기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 첨가됨으로 해서 저항요소로 작용했던 분극현상이

크게 줄어들기 때문에 전류가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

그리고 개방전압은 화학작용에 의해서 두 전극에서 발생된 기전력에 대한 전위차를 나타내기 때문에 사실상 내부저항 요소들과는 거의 무관하다고 할 수 있다. 그렇기 때문에 개방전압에 대한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향이 매우 작게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 Zn전극에서의 기전력 생성에 수소기체가 다소 영향을 미칠 수 있기 때문에 약간의 전압 변화가 나타난 것으로 생각된다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량이 증가됨에 따라서 개방전압의 상대변화량이 매우 현저하게 줄어든 것은 이와 같은 영향이 반영되었음을 보여준 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 Cu전극뿐만이 아니라 Zn전극으로부터 발생하는 수소기체에 의한 분극작용을 완화시킴으로서 수소이온이 전극과 반응하는데 장애물을 제거하는 역할을 하였다. 따라서 그림 3의 전기적 등가회로에서 과산화수소가 저항 R<sub>h</sub>와 R<sub>i</sub>를 제어하는 요소로 작용한다는 것으로 평가할 수 있다.

#### 4.6 묽은 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 영향

서로 다른 두 금속과 전해질로 구성되는 볼타방식의 화학 전지에 있어서의 기전력 발생은 전해질 내에 존재하는 수소이온의 작용에 의해서 이루어진다는 것을 앞의 실험으로 밝혔다. 따라서 수소이온을 이용하기 위해서는 산성이 강한 전해질을 사용할 필요가 있다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 수용액 내에서 H<sup>+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온으로 분리되어 존재하게 되므로 Cu전극에 대전된 전자와의 상호작용을 매우 활발하게 촉진할 것으로 예상할 수 있다.

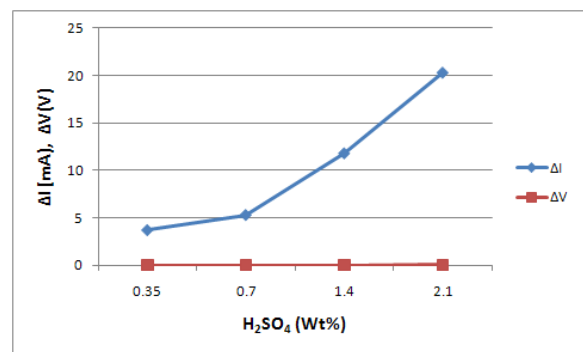


그림 8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도에 따른 개방전압 및 단락전류의 상대변화량

Fig. 8 Relative variation of open circuit voltage and short current according to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration

수소이온에 의한 전류흐름을 관찰하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가량에 따른 개방전압 및 단락전류의 상대변화량을 그림 8에 나타내었다.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도가 증가할수록 전류의 상대변화량이 매우 큰 폭으로 증가하는 특성을 나타내었으나 개방전압에 대한 변화는 거의 관찰되지 않았다. 이와 같은 현상은 단락전류의 경우 다수의 H<sup>+</sup>이온이 Cu전극 내의 전자와 강하게 결합하기 때문에 전자흐름이 크게 활성화된 원인으로 볼 수 있다[12].

그리고 Cu전극은 전위가 본래 0V이므로 H<sup>+</sup>이온이 전지의 기전력변화에는 거의 영향을 미치지 않기 때문에 개방전압에 대한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 대한 영향이 나타나지 않은 것으로 생각된다.

결과적으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액은 기전력의 변화보다는 H<sup>+</sup>이온에 의한 Cu전극의 환원반응을 촉진시킴으로서 전류흐름을 증대시키는 작용을 하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액은 전기적 등가회로에서 저항 R<sub>1</sub> 값을 제어하는 첨가제로 작용한다고 볼 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 Cu/전해질/Zn전극으로 구성된 불타전지에 있어서 전류흐름에 미치는 저항요소들에 대한 전기적 등가 모델을 통하여 전류특성을 개선할 수 있는 방법을 제시하였다. Zn전극 면적의 증가에 따라서 전극/전해질 계면에 생성된 커패시턴스 성분은 크게 증가되었으나 전류의 변화에 거의 영향을 미치지 못했다. 복소 임피던스의 측정으로부터 Zn/전해질 계면은 전송회로 특성을 나타내는 것으로 평가되었다. Cu전극과 Zn전극에 생성된 수소기체를 과산화수소의 첨가로 완하시킴으로서 전류특성을 개선할 수 있었고 묽은 황산용액의 수소이온에 의한 Cu전극 반응의 촉진을 통해서 큰 전류 값을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임

### 참 고 문 헌

[1] Wayne M. Saslow, " Voltaic cells for physicists : two surface pumps and internal resistance", Am. J. Phys. Vol. 67. No. 7, pp. 574-583, 1999  
 [2] F. Scholz , " Electroanalytical methods, Guide to experiments and applications", Springer, 2005  
 [3] G. Semencescu, C. Cioaca and B. Ioraga, " A new phenomenological model describing conduction in electrolyte solutions", Acta Chem. Slov. Vol. 47, pp. 133-141, 2000

[4] Brett CMA, Brett AMO, "Electrochemistry: principles, methods, and applications", Oxford Univ Press, Oxford, 1993  
 [5] Bard AJ, Faulkner RF, "Electrochemical methods", 2nd edn. John Wiley, New York, 2000  
 [6] Parsons R., "Electrical double layer: recent experimental and theoretical developments.", Chem Rev., Vol. 90, pp. 813, 1990  
 [7] Jong-Hyeon Chang, Jung-Ho Park, " 전기화학적 임피던스 Fitting 개선을 위한 전극/전해질 계면의 전기회로 모델 연구", 전기학회논문지 56권, 6호, pp. 1087-1091, 2007  
 [8] F. Scholz, "Electrochemical Methods, Guide to experiments and applications", Springer, 2005  
 [9] E. Gileadi. " Interfacial Electrochemistry", Addison Wesley, 1975  
 [10] Bard & Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley & Sons, 1980  
 [11] R. de Levie, " On porous electrodes in electrolyte solution." Electrochimica Acta. Vol. 8, pp. 751-780, 963  
 [12] L.H.M. Chung, " Integrated chemistry today", Wah Yan College pub., 2008  
 [13] Solartron Group."Understanding electrochemical cells, Technical Report 17", Solartron Instruments a division of Solartron Group, TECH017.DOC.,1999

### 저 자 소 개



#### 김 용 혁 (金 龍 赫)

1988년 인하대학교 전기공학과 (공학박사)  
 1993년 일본 명성대학 연구교수  
 현재 경원대학교 전기공학과 교수  
 주 관심분야 : 전자세라믹센서, 화학센서