

## NaCl 전해질 농도 변화에 따른 다공질 탄소전극의 전기적 특성

김용혁<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 경원대학교 전기공학과

### Electrical Characteristics of Porous Carbon Electrode According to NaCl Electrolyte Concentration

Yong-Hyuk Kim<sup>1,a</sup>

Department of Electrical Engineering, Kyung Won University, Sunghnam 461-701, Korea

(Received August 6, 2010; Revised September 9, 2010; Accepted September 14, 2010)

**Abstract:** Porous carbon electrodes with wooden materials are manufactured by molding carbonized wood powder. Electrical properties of the interface for electrolyte and porous carbon electrode are investigated from viewpoint of NaCl electrolyte concentration, capacitance and complex impedance. Density of porous carbon materials is 0.47~0.61 g/cm<sup>3</sup>. NaCl electrolytic absorptance of the porous carbon materials is 5~30%. As the electrolyte concentration increased, capacitance is increased and electric resistance is decrease with electric double layer effect of the interface. The electric current of the porous carbon electrode compared in the copper and the high density carbon electrode was improved on a large scale, due to a increase in surface area. The circuit current increased as the distance between of the porous carbon electrode and the zinc electrode decreased, due to increase in electric field. Experimental results indicated that the current properties of galvanic cell could be improved by using porous carbon electrode.

**Keywords:** Porous carbon electrode, Electrolytic absorptance, Zinc electrode, Electrolyte concentration

#### 1. 서 론

1876년 처음으로 이산화망간을 사용한 액상의 Leclanche 전지가 개발된 이래, 1888년 Dr. Carl Gassner에 의해서 페이스트 상태의 전해질과 아연/탄소로 구성된 망간전지가 개발되어 전지에 대한 실용성이 확대되었다. 이와 같이 탄소재료는 전지분야에 대해서 대부분 도전재료, 집전재료 및 전극활성물질로 사용되고 있다. 최근에 개발되고 있는 고밀도의 리튬이온전지나 대용량의 슈퍼커패시터 경우에 탄소재료의 화학적 활성기능을 이용하여 전극재료로 활용되고 있다 [1-3]. 특히 다공성의 탄소재료는 큰 표면적에 따른 전지의 충, 방전작용이 활성화되기 때문에

고용량의 신형 2차전지 개발이나 MEMS (micro electronic mechanical systems)소자 등에 이용하려는 연구가 국, 내외에 걸쳐 다각적으로 진행되고 있다 [4-6].

일반적으로 전기화학전지는 외부회로에 기전력을 공급하는 기능을 갖기 때문에 가능한 한 큰 전류가 안정되게 흐르지 않으면 안 된다. 그러므로 전지 내부에서 화학반응에 의해서 생성되는 전자나 전해질 내의 이온이동에 대한 탐색은 전지의 효율성 향상 면에서 근원적으로 검토해야할 부분이다. 이에 맞추어 전기화학전지에 대한 많은 모델들이 계면의 전기이중층 관점에서 제시되어 전극재료, 전해질의 종류, 용해물질, 이온의 종류 등 전기화학적 측면에서 다루어져 왔다 [7,8].

a. Corresponding author; kimyh@kyungwon.ac.kr

망간전지나 알카리 망간전지와 같은 1차전지에 있어서 탄소재료는 집전용의 전극으로서의 기능뿐만이 아니라 전지의 내부저항을 줄일 수 있기 때문에 전지 내부손실에 의한 기전력 감소를 최소화할 수 있으며 전해질과의 안정된 화학작용과 이온이동을 원활하게 하는 것으로 알려져 있다.

아연/탄소로 구성된 갈바니 전지의 기전력은 두 금속과 접촉되어 있는 전해질과의 전기화학반응에 기인된다. 금속의 전극반응은 전해질과의 이온화 작용에 따른 표준전극전위로서 비교적 간단하게 결정되지만 탄소전극의 화학반응은 전해질의 종류와 성질에 따라서 다양하게 일어나므로 이들의 반응성에 따라서 전지의 기전력이나 전류특성에 많은 영향을 미치게 된다. 이와 같은 이유로 인하여 도전성이나 전해질 흡착성이 뛰어난 다공성의 탄소물질이 1차 전지는 물론 2차 전지의 양극 전극재료의 주요 재료로 사용되고 있다. 현재까지 고체 전해질을 사용하는 화학전지에 대한 탄소전극의 효용성이 입증되어 상용화되고 있지만 수용액 상태의 NaCl 전해질에 있어서 다공성 탄소전극 효과에 대한 연구는 거의 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 NaCl 전해질을 사용하는 갈바니전지의 전극 반응성에 따른 전류특성을 개선하기 위하여 넓은 표면적을 갖는 다공성 탄소재료를 제조하여 NaCl 전해질의 농도변화에 따른 전압 및 전류의 특성을 조사하였다. 이를 위하여 탄소전극의 전해질 흡착에 따른 정전용량변화와 복소임피던스의 변화를 NaCl 농도변화에 따라 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 다공성 탄소전극의 제조

본 실험에서는 목질재료의 탄소체를 사용하였다. 실내에서 충분히 건조시킨 참나무를 70~80℃ 건조로에서 완전 건조시킨 후 700℃ 전기로에서 20시간 가열하여 1차 탄화과정을 거쳤다. 1차 탄화된 탄소체를 60 mesh 크기로 분쇄 선별한 후 PVA (polyvinyl alcohol) 바인더를 3~6 Wt% 첨가해서 균일하게 혼합하여 15 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 사각판의 형태로 성형하였다. 성형 시편을 1500℃ 온도에서 2시간 가열 처리하여 목질의 다공성 탄소체를 제조하였다. 탄화된 다공성 탄소체를 7.0×8.0×1.0 cm의 크기로 절단한 후 표면 가공을 통하여 다공성 탄소전극을 완성하

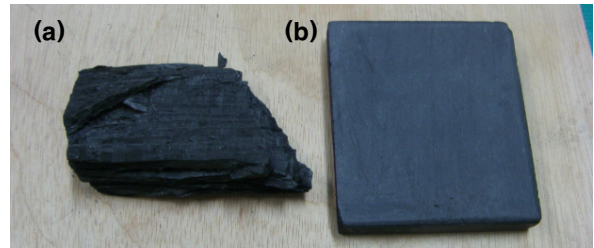


Fig. 1. Shape of porous carbon electrode. (a) carbonized body, (b) porous carbon electrode.

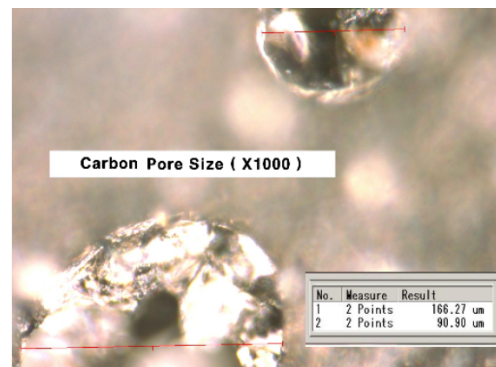


Fig. 2. Microstructure of Porous carbon material.

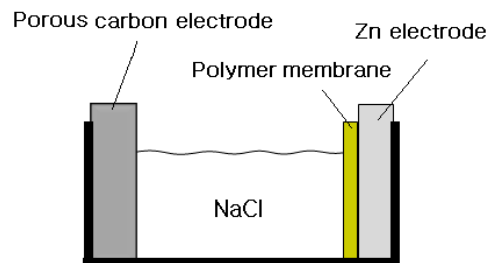


Fig. 3. Configuration of Porous Carbon electro chemical cell.

였다.

제작시편의 밀도는 각각 0.47 g/cm<sup>3</sup>과 0.61 g/cm<sup>3</sup>이다. 두 시편에 대한 전기저항은 0.1Ω 이하로 측정되었고 내부 기공의 크기 (직경)는 대략 100~300 um 정도가 되었다. 그림 1과 2에 제작된 다공성 탄소전극의 모양과 시편 내부의 전자현미경 사진을 각각 나타내었다.

그림 3에 본 실험에 사용된 아연전극/NaCl전해질/다공성 탄소전극의 갈바니 화학전지의 구조를 나타내었다. 실험용 전지는 10 cm(W)×10 cm(D)×8 cm(H) 크기의 아크릴 재질을 사용하였으며 전극 간 거리변

화를 위하여 전극이동 장치를 부착하였다. Zn전극은 순도 99.99%의 Zn판을 사용하였고 Zn금속 입자의 탄소전극 유입을 방지하기 위하여 고분자 분리막을 부착하였다. 전해질로는 농도 2~8%의 NaCl 수용액을 사용하였다.

## 2.2 측정 방법

다공질탄소의 전해질 흡수율  $Q$  (질량백분율)은 다음 식으로 구하였다.

$$Q = \frac{m-A}{A} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서,  $m$  : 전해질이 시편 내에 완전하게 흡수되었을 때의 시료질량 (g)

$A$  : 절대건조상태의 시료질량 (g)

시편의 밀도는 완전 건조상태의 시편에 대해서 부피/질량과의 관계로 구하였다. 다공성 탄소전극의 전기적 특성을 조사하기 위하여 측정용 Cu판을 다공성 탄소전극 양 면에 부착하였다. 다공성 탄소체의 정전용량과 복소임피던스 측정은 LF Impedance Analyzer (미국 HP사, HP4192A)를 사용하여 20 Hz~10 MHz에서 측정하였다. 단락전류와 개방전압은 Digital 전류계 (한국 ED사, DA-101B)와 Digital 전압계 (한국 ED사, DA-101A)를 사용하여 회로연결 1분 후의 측정값으로 구하였다. 전해질 농도는 Digital Salt Meter (한국, 지원하이텍, GMK550)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전해질 농도에 따른 흡수율

다공성 탄소체의 전해질 흡수효과를 조사하기 위하여 NaCl농도에 따른 흡수율의 변화를 시편밀도에 따라서 그림 4에 나타내었다.

다공성 탄소체 내의 전해질의 흡수율은 그림 4와 같이 시편 밀도가 작은 시편에서 크게 나타났고 전해질의 농도가 증가될수록 흡수율이 크게 감소되는 현상을 나타내었다. 밀도가 작은 시편의 경우 밀도가 큰 시편에 비해서 기공율이나 기공의 크기가 증가되기 때문에 다공체 내로의 전해질 흡수가 보다 용이했기 때문으로 생각된다. 그리고 NaCl 농도의 증가에

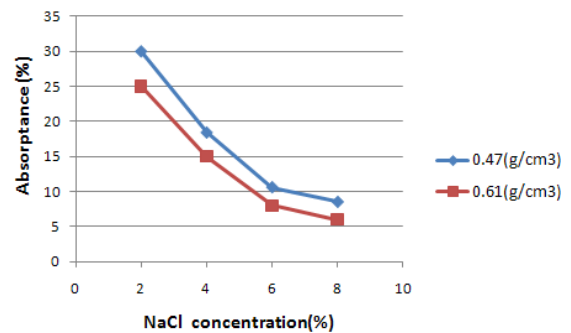


Fig. 4. Electrolytic absorbance according to density of carbon materials.

따라서 전해질 흡수율이 크게 감소된 것은 다공성 탄소체 내로의 전해질이 유입되는 과정에서 삼투압 작용에 의한 수분 흡수가 크게 영향을 미친 것으로 생각된다. 이는 외부로부터의 전압이 인가되지 않은 상태이므로 물에 용해된  $\text{Na}^+$ 이나  $\text{Cl}^-$  이온들의 움직임이 거의 없는 상태로서 탄소체 내부로의 이온 이동이 원활치 못하고 또한 전해질 이온들이 수분 침투에 방해요인으로 작용한 것으로 생각된다.

### 3.2 전해질 농도에 따른 정전용량의 변화

다공성 탄소체의 전해질 흡수로 인해 탄소체의 전기적 특성이 변하기 때문에 전해질과의 화학반응이나 전하이동 등과 같은 전지의 화학작용에 영향이 미칠 것으로 예상할 수 있다. 다공성 탄소체는 흡수한 전해질로 인하여 전극 내부에 전기이중층을 형성하게 되는데 전극과 전해질의 접촉 계면에 생성된 전기이중층은 전하를 축적하기 때문에 커패시터로 작용하게 된다 [9,10]. 따라서 전기이중층에 생성된 정전용량의 주파수 변화를 조사함으로써 다공성 탄소전극이 전류특성에 미치는 영향을 파악할 수 있다.

그림 5에 밀도  $0.47 \text{ g/cm}^3$  시편의 전해질 농도에 따른 정전용량의 주파수특성을 나타내었다. 일반적으로 탄소체 전극의 경우 정전용량은 전해질의 농도가 증가할수록 증가되는 것으로 알려져 있는데 [11], 본 실험 결과도 그림 4와 같이 전해질의 농도가 증가할수록 정전용량의 크기가 크게 증가되는 특성을 나타내었다. 이와 같은 결과는 앞에서 설명한 전해질의 흡수율과 관련해서 볼 때 상반되는 특성으로 보이지만 사실은 다공성 탄소체 내부에는  $\text{Na}^+$ 이온이나  $\text{Cl}^-$ 이온 보다는 수분에 의한 흡수율이 크기 때문에 비교적 농도가 적은 2% 수용액에서 수분의 흡수율이 크게

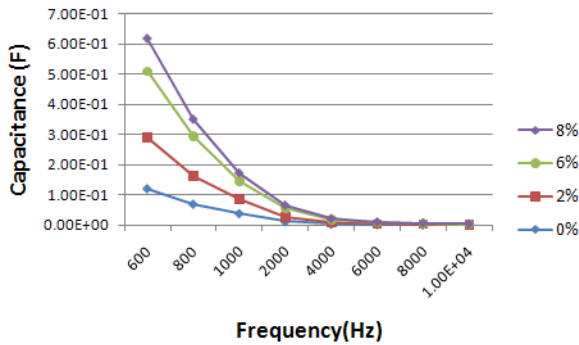


Fig. 5. Capacitance variation according to electrolyte concentration.

작용했기 때문으로 볼 수 있고 이에 반해서 농도가 비교적 높은 6~8% 수용액의 경우 수분에 대한 흡수율은 낮지만 다량의 이온들이 탄소체 내부로 흡착되기 때문에 정전용량이 증가되었다고 생각된다. 대체적으로 전도성 이온들은 큰 유전율 값을 갖기 때문에  $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ 의 관계에서 전해질 농도가 증가할수록 다공성 탄소전극 내에서 전해질 이온들의 흡착빈도가 증가되어서 정전용량값이 증가되었다고 볼 수 있다.

또한 주파수가 감소할수록 정전용량이 증가하는 것은 저주파수 전계의 경우 전계의 교번 속도가 느리므로 이온들의 이동이 매우 순조롭지만 고주파의 경우에는 전계의 변화속도를 이온들이 따라가지 못하기 때문에 생기는 유전완화현상으로 인해서 이온의 흡착 밀도가 떨어졌기 때문으로 생각된다.

### 3.3 다공성 탄소전극의 복소 임피던스

일반적으로 다공성 탄소체와 전해질 계면의 전기이중층은 정전용량과 전기저항이 병렬로 연결된 회로로 등가화 된다 [12-14]. 따라서 복소 임피던스 분석을 통하여 다공성 탄소 계면의 전기적 특성을 효과적으로 관찰할 수 있다.

R-C 병렬회로로 구성된 다공성 탄소 계면의 주파수 함수에 따른 복소 임피던스는 다음 식으로 나타낸다.

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

실수항  $Z'$ 의 저항성분과 허수항  $Z''$ 의 리액턴스 성분은 결국 임피던스를 결정하는 요소이기 때문에 계면에서의 전류변화에 영향을 미치게 된다.

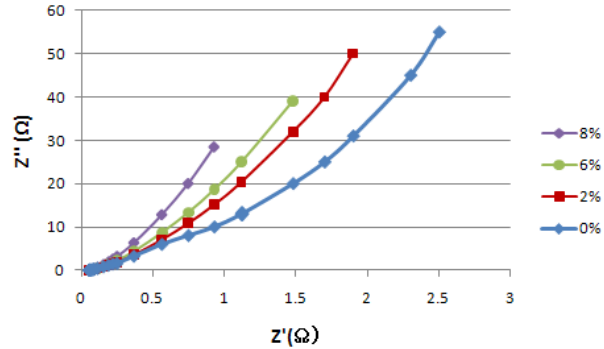


Fig. 6. Complex impedance of porous carbon electrode.

그림 6에 주파수를 10 MHz~20 Hz로 변화시켰을 때의 다공성 탄소전극의 전해질 농도에 따른 복소 임피던스 변화를 나타내었다. 전반적으로 주파수가 증가할수록 실수와 허수부가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 특성은 다공성 전극에서 나타내는 일반적인 임피던스 변화 양상으로 볼 수 있다. R-C 병렬회로에서 주파수가 증가하게 되면 저항 R은 주파수 영향을 받지 않지만 정전용량 C에 의한 리액턴스  $X_c$ 는  $1/\omega C$ 의 관계로부터 감소되기 때문에 허수항을 결정하는 리액턴스 성분의 감소로 인해서 허수부가 크게 감소되는 것으로 생각된다. 또한 다공성 탄소전극 내의 전해질 농도가 증가할수록 저항특성을 나타내는 실수 ( $Z'$ )의 감소변화가 뚜렷하게 나타났다. 따라서 전해질 농도 변화에 따른 계면저항이 전지의 전류변화에 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

식 (2)에서 실수부  $Z'$ 는 탄소전극의 저항변화를 나타내므로 전류변화에 직접적인 영향을 미치지만 허수부  $Z''$ 는 전극에 부착되는 이온전하량의 변화를 나타내므로 전류흐름 내지는 전류위상을 결정하는 요소로 작용하게 된다.

그림 7에 다공성 탄소전극의 전해질농도에 따른 위상변화를 나타내었다. 전해질 농도가 증가할수록 위상이 증가되는 특성을 나타내었고 저주파수에서 위상이 거의 0°에 가까웠으나 고주파수에서는 위상이 90°가까이로 접근하였다. 전해질 농도증가에 따른 위상증가는 복소임피던스에서 허수부가 증가하는 것으로서 정전용량의 증가특성과 일치하고 있다.

### 3.4 다공성 탄소전극의 전류특성

앞에서 다공질 탄소의 계면이중층 효과가 전지의 전류특성변화에 영향을 미칠 수 있음을 설명하였다. 이를 검토하기 위하여 다공성 탄소전극의 전류변화를

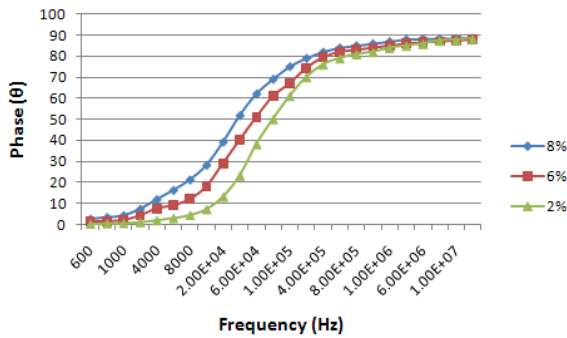


Fig. 7. Phase variation according to electrolyte concentration.

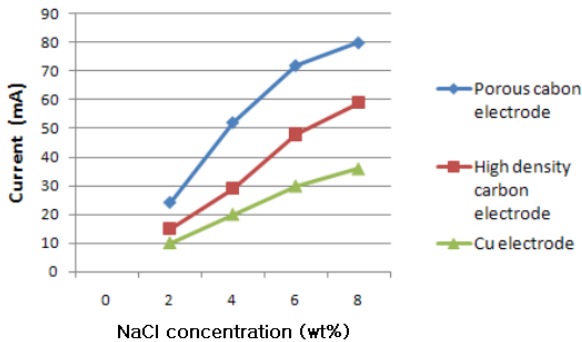


Fig. 8. Current variation according to electrode type.

다공성이 거의 없는 고밀도 탄소전극과 금속구리전극에 대한 전류변화를 그림 8에 나타내었다. NaCl 전해질 용액의 농도 증가에 따라서 전류는 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 전해질 농도 6 Wt%부터는 변화의 기울기가 감소하는 특성을 나타내었다. 이와 같은 특성은 전류가 전해질 농도에 의존되는 일반적인 이온전도 현상에 의한 것으로 볼 수 있으며 다공성이 존재하지 않은 고밀도 탄소전극이나 금속의 구리전극과 비교할 때 다공성 탄소전극의 전류특성이 크게 개선된 것은 다공성의 비표면적 증가로 전해질과의 접촉 면적이 증가됨으로서 전극표면에 흡착되는 이온의 증가에 따른 계면저항의 감소현상에 의한 것으로 볼 수 있다.

다공성 탄소전극 구조를 갖는 갈바니 화학전지의 전류특성은 전해질과 전극 계면의 화학반응이나 전해질 농도 등의 전기화학적 요인 이외에 전극의 구조적 작용에 의해서도 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다. 전지의 구조적 영향을 조사하기 위하여 전해질 농도 4 Wt%의 NaCl 수용액 내에서 아연전극과 다공성 탄소전극 간의 거리변화에 따른 전류변화를 그림 9에 나타내었다.

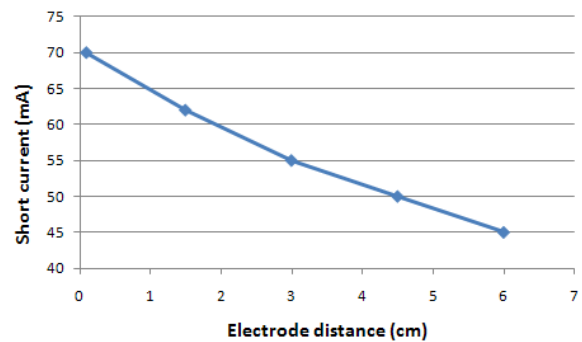


Fig. 9. Current variation according to electrode distance.

전극간 거리가 길어질수록 단락전류가 감소하는 특성을 나타내었다. 두 전극을 매우 가깝게 접근시켰을 때의 전류는 70 mA 정도로 매우 크게 증가하였으며 전극간 거리 6 cm 정도에서는 45 mA로 크게 낮아졌다. 이와 같은 현상은 양 전극 간에 생성된 전위차에 의한 전계효과에 기인된 것으로 볼 수 있다. NaCl 전해질 내에서의 아연/다공성 탄소전극의 전위차에 의한 전계강도는 전극간 거리가 길어질수록 낮아지게 된다. 본 실험에서는 아연-다공성 탄소전극 간의 전위차가 약 1.1 V로 측정되었다. 이 전위차는 전극간 거리에 관계없이 일정하므로 전극 거리가 1.5 cm인 경우 전계강도는 0.73 V/cm이지만 전극거리 6.0 cm일 때는 0.18 V/cm로 매우 낮아지게 된다. 따라서 전극간 거리가 길어지면 전계가 낮아지기 때문에 전해질 내 이온들의 이동량이나 이동속도가 떨어지기 때문에 전류가 낮아지는 현상으로 나타난다. 따라서 전지의 전류용량을 증가시키기 위해서는 전극간 거리를 가능한 가깝게 설정하는 것이 바람직하다고 하겠다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 목질계 다공성 탄소전극과 전해질 계면에 대한 전기적 변화를 전해질 농도와 주과수변화에 의한 정전용량과 복소임피던스 분석을 통하여 전류변화에 영향을 미치는 요소를 검토하였으며 전극 종류에 따른 전류변화와 전극간 거리에 대한 전류특성을 고찰하였다. 목질의 탄화과정을 거쳐서 제조한 탄소체의 밀도는 0.47~0.61 g/cm<sup>3</sup>이었으며 NaCl 전해질 농도 2~8 Wt%에서 5~30%의 전해질 흡수율을 나타내었다. 다공성 탄소전극 내부의 전해질 농도

가 증가할수록 정전용량의 증가와 전기저항이 감소하는 특성을 나타낸 것은 다공성 탄소전극과 전해질 계면에 형성된 전기이중층 효과가 크게 나타난 현상으로서 고밀도 탄소전극과 금속구리와 전류특성 비교를 통해서 확인하였다. 또한 회로전류는 다공성 탄소전극과 아연전극 간 거리가 길어질수록 감소되었다. 이와 같은 결과로서, 갈바니 전지와 같이 전해질의 화학반응을 이용하는 전기화학전지의 경우 다공성 탄소전극이 전류특성을 효과적으로 개선할 수 있음을 확인하였으며 이와 더불어 전해질 농도와 전극간 거리 등 구조적 형태에 대한 영향도 고려해야 될 것으로 생각된다.

### 감사의 글

이 연구는 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

### REFERENCES

- [1] J. A. Leel, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **B129**, 372 (2008).
- [2] Y. Tzeng, Y. Chen, and C. Liu, *Diam. Relat. Mat.* **12**, 774 (2003).
- [3] J. Hone, M. C. Llaguno, and N. M. Nemes, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 666 (2000).
- [4] J. S. Kim and Y. T. Park, *J. KIEEME* **12**, 606 (1999).
- [5] K. Sheem, Y. H. Lee, and H. S. Lim, *J. Power Sources* **158**, 1425 (2006).
- [6] W. S. Choi and B. U. Hong, *J. KIEEME* **19**, 1010 (2006).
- [7] A. J. Bard and R. F. Faulkner, *Electrochemical methods, 2nd ed.* (John Wiley, NY, 2000) p. 160.
- [8] R. Parsons, *Chem Rev.* **90**, 813 (1990).
- [9] W. M. Saslow, *Am. J. Phys.* **67**, 574 (1999).
- [10] A. Hassibi, R. Navid, R. W. Dutton, and T. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **96**, 1074 (2004).
- [11] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications* (Kluwer Academic Publishers, NY, 1999) p. 45.
- [12] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications* (Oxford Univ Press, Oxford, 1993) p. 380.
- [13] A. A. Rahman, S. Bhat, and S. Bhansali, *J. Electrochem. Soci.* **155**, 355 (2008).
- [14] S. Chen and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **103B**, 9996 (1999).