

다공성 탄소전극의 전위에 따른 복소캐패시턴스 분석

장종현 · 윤성훈 · 가복현 · 오승모[†]

서울대학교 공과대학 응용화학부, 에너지 변환 · 저장 연구센터
(2003년 9월 5일 접수 : 2003년 10월 31일 채택)

Potential-dependent Complex Capacitance Analysis for Porous Carbon Electrodes

Jong H. Jang, Songhun Yoon, Bok H. Ka, and Seung M. Oh[†]

School of Chemical Engineering and Research Center for Energy Conversion & Storage,
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea
(Received September 5, 2003 : Accepted October 31, 2003)

초 록

다공성 탄소전극의 전위에 따른 EDLC(electric double-layer capacitor) 특성을 조사하기 위해 복소캐패시턴스분석(complex capacitance analysis)을 수행하였다. 하나의 원통형 기공에 대해 복소캐패시턴스를 이론적으로 유도하였고, 기공의 분포를 고려하여 다공성 전극에 대하여서도 계산하였다. 복소캐패시턴스의 허수부를 주파수에 대해 도식하면 피크 형태의 곡선이 얻어지는데, 이때 피크의 면적은 캐패시턴스 값의 크기와, 피크의 위치는 다공성전극의 전기화학 파라미터와 기공구조에 의해 결정되는 α_0 와 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 이를 이용하면, 동일한 기공구조를 갖는 전극에 대해, 전위에 따른 캐패시턴스와 기공 내 이온전도도의 변화를 측정할 수 있다. 메조포러스 탄소전극에 대하여 전위를 변화시키며 electrochemical impedance spectroscopy를 측정하고 이를 복소캐패시턴스법에 의해 분석하였다. 피크 면적으로부터 구한 전위에 따른 캐패시턴스는 0.3 V 부근에서 최대값을 가졌는데, 이는 cyclic voltammetry 실험 결과와도 일치하였다. 한편, 피크 위치로부터 구한 기공 내 이온전도도는 0.2 V에서 최대값을 가지고 전위가 증가할수록 서서히 감소하였다. 이를 탄소 표면전하의 증가로 인해 이온/표면의 전기적 작용력이 커졌기 때문으로 해석하였다.

Abstract: The complex capacitance analysis was performed in order to examine the potential-dependent EDLC characteristics of porous carbon electrodes. The imaginary capacitance profiles (C_{im} vs. $\log f$) were theoretically derived for a cylindrical pore and further extended to multiple pore systems. Two important electrochemical parameters in EDLC can be estimated from the peak-shaped imaginary capacitance plots: total capacitance from the peak area and α_0 from the peak position. Using this method, the variation of capacitance and ion conductivity in pores can be traced as a function of electric potential. The electrochemical impedance spectroscopy was recorded on the mesoporous carbon electrode as a function of electric potential and analyzed by complex capacitance method. The capacitance values obtained from the peak area showed a maximum at 0.3 V (vs. SCE), which was in accordance with cyclic voltammetry result. The ionic conductivity in pores calculated from the peak position showed a maximum at 0.2 V (vs. SCE), then decreased with an increase in potential. This behavior seems due to the enhanced electrostatic interaction between ion and surface charge that becomes enriched at more positive potentials.

Key words : Electric double-layer capacitor, Capacitance, Porous carbon, Electrochemical impedance spectroscopy, Ionic conductivity

1. 서 론

전기이중층캐패시터(Electric double-layer capacitor, EDLC)는 전극/전해질 계면에 형성되는 전기이중층에 전하를 저장하는 장치로서, 전극의 전하저장 능력은 단위 질량당 캐패시턴스(C_{sp})로 표현한다. 이는 다음 식과 같이 전극의 단위면적당 캐패시턴스

(C_A)와 단위질량당 표면적(S_A)의 곱으로 표현할 수 있다. 괄호 안에는 각 값에 대해 일반적으로 사용되는 단위를 표시하였다.

$$C_{sp}(\text{F/g}) = C_A(\mu\text{F/cm}^2) \times S_A(\text{m}^2/\text{g}) \quad (1)$$

EDLC 전극물질로 널리 사용되는 고표면적 탄소재료의 경우, 단위면적당 캐패시턴스는 탄소의 종류, 표면 특성, 전해질의 종류 및 농도에 따라 1~70 $\mu\text{F/cm}^2$ 의 값을 나타낸다.¹⁻⁴⁾ 또한, 단

[†]E-mail: seungoh@plaza.snu.ac.kr

위면적당 캐패시턴스는 측정전위에 따라서도 변화하는 것으로 보고되었다. 예를 들어, 흑연의 basal plane은 0.5 M 황산전해질에서 0 V(vs. NHE) 부근에서 $3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 최소값을 갖는 V자 형태의 단위면적당 캐패시턴스 변화를 보이는데, 이는 흑연의 반도체적인 성질에 의한 것으로 설명되었다.¹⁾ 한편, 흑연의 edge plane과 glassy carbon 전극은 0.5 M 황산전해질에서 0.5 V(vs. NHE)에서 최대값을, -0.1 V(vs. NHE)에서 최소값을 갖는 복잡한 전위 의존성을 보였다. 이때, glassy carbon의 단위면적당 캐패시턴스는 측정전위에 따라 $12\sim 22 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 범위의 값을 나타내었다.²⁾

다공성 탄소의 캐패시턴스를 측정하기 위해 순환전위주사법(cyclic voltammetry, CV)이 흔히 사용되며, 다음과 같은 전류와 전위주사속도(scan rate)의 관계로부터 각 전위에서의 캐패시턴스 값을 계산할 수 있다.

$$i_C = C(E) \cdot \frac{dE}{dt} \quad (2)$$

하지만, 전위가 양 또는 음으로 커지게 되면, 전해질 분해 등 faradaic 반응이 일어나게 되어, 측정되는 전류에는 캐패시터 충전 전류 이외에 faradaic 반응에 의한 전류가 더해지게 된다.³⁾

$$i(E) = i_C(E) + i_F(E) \quad (3)$$

따라서, 관찰되는 전류를 단순히 주사속도로 나누어 주는 경우, 실제 캐패시턴스 값보다 큰 값이 얻어질 수 있다. 반면에, 교류전위를 인가하여 교류전류의 크기와 위상을 측정하는 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)를 이용하면, 전위와 동일한 위상을 갖는 faradaic 전류와 90° 의 위상차를 갖는 캐패시터 충전 전류를 구분할 수 있으므로 보다 정밀한 캐패시턴스 값을 구할 수 있다. EIS로부터 얻어지는 임피던스는 일반적으로 실수부(Z_{re})를 x축으로 허수부($-Z_{im}$)를 y축으로 하는 Nyquist plot으로 도시한다. 그러나, EDLC와 같이 캐패시터의 특성을 갖는 전극의 Nyquist plot에서는, 주파수가 감소함에 따라 기울기가 45° 에서 90° 로 단조증가하는 선형을 나타내어, 캐패시턴스 값이나 특성주파수에 대한 구체적인 정보를 얻기 어렵다. 이러한 Nyquist 도식법의 단점을 보완하기 위해, 본 연구에서는 복소캐패시턴스를 이용한 새로운 분석 방법을 제시하였으며, 이는 전극물질의 기공구조와 관련된 EDLC 특성 분석에 매우 유용함을 확인하였다.⁶⁾ 본 논문에서는, EIS 측정 결과를 복소캐패시턴스로 분석하여, 전위에 따른 다공성 탄소전극의 캐패시턴스의 변화와 기공 내 이온전도도의 변화를 측정하였다.

2. 이 론

EDLC 전극으로 사용되는 다공성 탄소전극에서 기공 내 전해질 저항은 기공 입구에서 거리가 증가함에 따라 점차 증가하기 때문에, 기공이 없는 평면전극과 다른 특성을 나타내게 된다.⁷⁻¹¹⁾ 이러한 다공성 전극의 전기화학적 거동은 Fig. 1a와 같이 전해질 저항과 계면임피던스가 분산되어 있는 transmission line model로 설명된다. 전자전도가 이온전도에 비해 충분히 빠른 경우, 한 개의 원통형 기공에서 관찰되는 임피던스는 다음과 같다.⁷⁾

$$\begin{aligned} Z &= \sqrt{R_{ion,L} \cdot Z_{i,L}} \cdot \coth[\sqrt{R_{ion,L}/Z_{i,L}} \cdot L] \\ &= R_0 \cdot \alpha^* \cdot \coth[1/\alpha^*] \end{aligned} \quad (4)$$

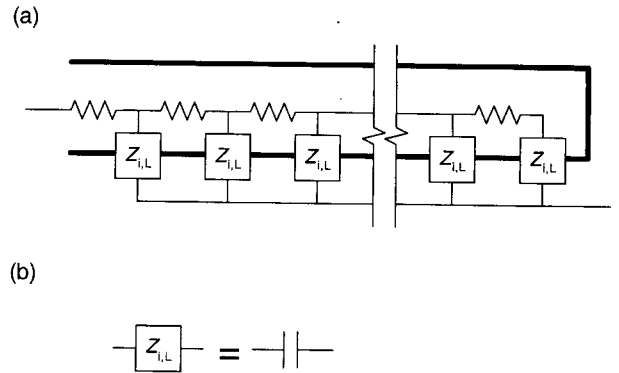


Fig. 1. (a); The equivalent circuit for transmission line model that is composed of the pore resistance and distributed interfacial impedance and (b); equivalent circuit for the interfacial impedance in the case of EDLC electrode.

$$\alpha^* = \frac{\sqrt{Z_{i,L}/R_{ion,L}}}{L} \quad (5)$$

이때, $Z_{i,L}$ 은 기공 단위 길이당 계면임피던스, $R_{ion,L}$ 은 기공 단위 길이당 전해질저항, L 은 전체 기공 길이를 나타낸다. 또한, R_0 은 전체 기공의 전해질 저항으로, $R_{ion,L}$ 과 L 의 곱으로 계산된다. α^* 은 계면임피던스와 전해질저항의 비와 관련된 값으로 복소수의 형태로 식 (5)와 같이 정의된다.

계면임피던스가 캐패시터 특성만을 갖는 경우(Fig. 1b), 기공 단위 길이당 계면임피던스와 전해질 저항은

$$Z_{i,L}(\omega) = \frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{1}{j\omega C_A}, \quad R_{ion,L} = \frac{1}{\kappa\pi r^2}$$

로 각각 계산되므로, 식 (4)에 의해 원통형 기공 한 개의 임피던스는 다음과 같이 표현된다.

$$Z(f) = R_0 \cdot \frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi f}} \cdot \sqrt{\frac{2}{j}} \coth\left[\left(\frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi f}} \cdot \sqrt{\frac{2}{j}}\right)^{-1}\right] \quad (7)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\kappa}{C_d}} \sqrt{\frac{r}{L}} = \frac{1}{\sqrt{2R_0 C_0}} \quad (8)$$

여기서, α_0 는 전기화학 파라미터(기공 내 이온전도도, κ ; 탄소표면 단위면적당 캐패시턴스, C_0)와 기공구조 파라미터(기공의 반경, r ; 기공의 길이, L)로 결정되는 값으로 식 (8)과 같이 정의된다.

각 주파수에서 측정된 임피던스의 실수부와 허수부를 도시하는 Nyquist plot은, EDLC와 같이 캐패시터 거동을 나타내는 시스템의 경우 기울기가 변화하는 직선형태로 나타나게 되어 결과의 해석이 용이하지 못한 단점이 있다. 하지만, 임피던스 결과를 복소캐패시턴스로 나타낼 경우 전기화학시스템에 대한 유용한 정보를 용이하게 얻을 수 있다.¹²⁾ 즉, 식 (7)로부터 하나의 원통형 기공에 대한 복소캐패시턴스를 계산하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} C(f) &= \frac{1}{j2\pi f Z(f)} \\ &= C_0 \times \frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi f}} \cdot \sqrt{\frac{2}{j}} \tanh\left[\left(\frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi f}} \cdot \sqrt{\frac{2}{j}}\right)^{-1}\right] \end{aligned} \quad (9)$$

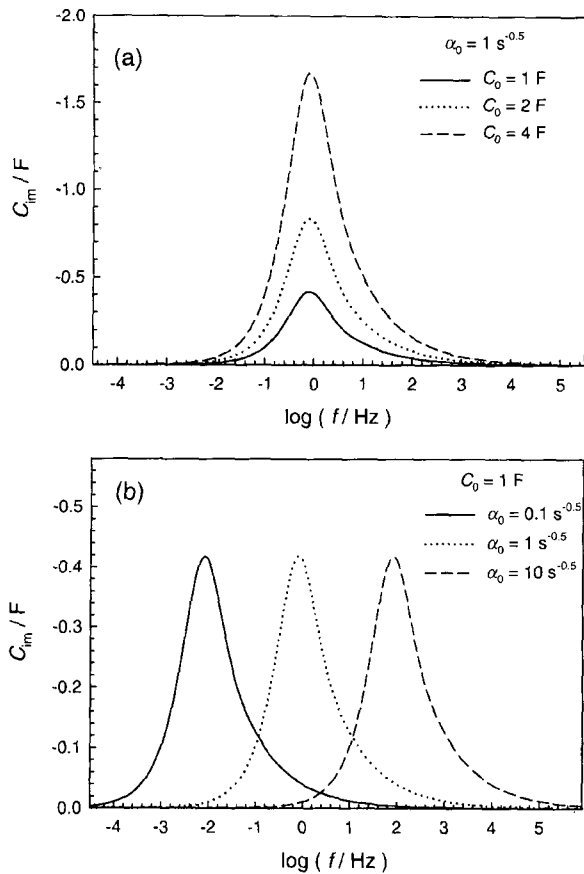


Fig. 2. (a); The relation between total capacitance (C_0) and peak area in imaginary capacitance plot (α_0 is constant, $1 s^{-0.5}$) and (b); The relation between α_0 and peak position in imaginary capacitance plot (total capacitance is constant, $1 F$).

이때, C_0 은 원통형 기공의 전체 캐패시턴스 값이다($C_0 = C_d \times 2\pi rL$).

식 (9)의 복소캐패시턴스에서 허수부를 주파수에 대해 도시하면, 피크 형태의 곡선이 얻어지는데, 적분한 면적(A)은 캐패시턴스의 크기(C_0)에 비례하며(Fig. 2a), 최대값을 나타내는 주파수(f_p)는 α_0 의 제곱에 비례하는 특징을 갖는다(Fig. 2b). 각각의 관계식은 다음과 같다.⁶⁾

$$A = 0.681 \cdot C_0, \quad f_p = 0.809 \cdot \alpha_0^2 \quad (10)$$

즉, EIS 측정결과를 복소캐패시턴스로 전환하여, 허수부를 주파수에 대해 도시하면, 피크 형태의 곡선으로부터 캐패시턴스의 크기와 α_0 를 얻을 수 있다. 이때, α_0 는 식 (8)과 같이 정의되므로, 이를 통해 유사한 전기화학적 성질을 갖는 EDLC 시스템(κ ; C_d 일정)에 대하여서는 기공구조를 분석할 수 있고, 동일한 탄소(r , L 일정)에 대하여서는 전위나 전해질의 종류 등을 변수로 하여 캐패시턴스(C_d)와 기공 내 이온전도도(κ)의 변화를 관찰할 수 있다.

실제 EDLC 전극으로 사용되는 다공성 전극은 크기와 길이가 서로 다른 많은 기공을 포함하고 있다. 따라서 α_0 는 하나의 원통형 기공에서는 하나의 값으로 정의할 수 있지만 실제 다공성 전극에서는 많은 수의 α_0 값이 정의되므로 이의 분포식이 고

려되어야 한다. 다공성 전극에서 복소캐패시턴스의 허수부는 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} C_{im}(f) &= \int_0^\infty C_{im}^*(\alpha_0, f) \cdot \frac{dC(\alpha_0)}{d\alpha_0} d\alpha_0 \\ &= \int_{-\infty}^\infty C_{im}^*(\alpha_0, f) \cdot \frac{dC(\alpha_0)}{d\log\alpha_0} d\log\alpha_0 \end{aligned} \quad (11)$$

여기서,

$$C_{im}^*(\alpha_0, f) = \text{Im} \left[\frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi f}} \cdot \sqrt{\frac{2}{j}} \tanh \left[\left(\frac{\alpha_0}{\sqrt{2\pi f}} \cdot \sqrt{\frac{2}{j}} \right)^{-1} \right] \right] \quad (12)$$

이며, $dC/d\alpha_0$ 및 $dC/d\log\alpha_0$ 는 α_0 의 분포식을 나타낸다.

즉, 다공성 전극의 분석은, EIS를 수행하여 얻어지는 실험치인 $C_{im}(f)$ 로부터 식 (11)을 이용하여 α_0 의 분포식을 풀어냄으로써 이루어진다. 이렇게 구한 α_0 의 분포식으로부터 다공성전극의 전기화학적 특성 및 기공구조 특성을 파악할 수 있으며, 분포식을 적분한 면적으로부터 캐패시턴스의 크기를 구할 수 있다.

3. 실험

다공성 탄소전극에 대해 CV와 EIS를 측정하고, 이로부터 전위에 따른 전기화학적 특성을 분석하였다. 전극물질로는 Mobile Composite Material 48을 주형물질로 하여 합성한 메조포러스 탄소(NMC, new mesoporous carbon)를 사용하였다.^{13,14)} NMC의 평균 기공 직경은 2.3 nm 였으며, BET 표면적은 $1257 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 백금전극과 포화칼로멜전극(SCE, saturated calomel electrode)을 반대전극과 기준전극으로 사용하여 삼극 시스템으로 실험을 수행하였다. 작동전극은 다공성 탄소와 polytetrafluoroethylene(PTFE) binder를 혼합하고, 이를 stainless steel mesh(apparent area = 2 cm^2)에 도포하여 제조하였다. 사용한 전해질은 2.0 M 황산수용액이었다. CV는 EG&G PARC 362를 사용하여, $0.0\text{--}0.7 \text{ V}$ (vs. SCE) 범위에서 $5, 20, 50 \text{ mV/s}$ 로 수행하였고, EIS는 Zahner im6e를 사용하여, 직류전위를 0.1 V 간격으로 변화시키며, $10^5\text{--}0.05 \text{ Hz}$ 범위에서 측정하였다. 측정된 임피던스 결과는 Mathcad 2000 Professional(MathSoft, Inc) 소프트웨어를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 다공성 탄소전극의 복소캐패시턴스 분석

직류전위를 $0.1\text{--}0.6 \text{ V}$ 로 변화시키며, 다공성 탄소(NMC) 전극에 대한 EIS 실험을 수행하였다. Fig. 3에 $0.1, 0.3, 0.6 \text{ V}$ 에서 각각 측정한 결과를 Nyquist plot으로 표시하였다. 주파수가 높은 영역에서 벌크전해질 저항과 접촉저항 등에 기인하는 부분이 반원형태로 나타나고, 주파수가 낮아짐에 따라 기공표면의 캐패시터 충전에 의해 기울기가 45° 에서 90° 로 단조증가하는 직선형태가 관찰된다.

임피던스 결과로부터 복소캐패시턴스 분석을 수행하기 위해, 기공구조와 무관한 고주파수 영역의 임피던스를 제거하고, 식 (13)과 같이 복소캐패시턴스를 계산하였다. 이때, $C^*(f)$ 와 $Z^*(f)$ 는 측정주파수 f 에서의 복소캐패시턴스와 임피던스를 나타낸다.

$$C^*(f) = \frac{1}{j2\pi f \cdot Z^*(f)}$$

$$= -\frac{Z''}{2\pi f|Z^*|^2} - j\frac{Z'}{2\pi f|Z^*|^2} \quad (13)$$

Fig. 4에 복소캐패시턴스의 허수부를 주파수에 대해 도시하였는데, 모든 전위에서 단일 피크가 관찰되었다. Fitting 하지 않은 측정값(기호)을 정성적으로 비교하여 볼 때, 캐패시턴스 값을 나타내는 피크의 면적은 전위가 증가함에 따라 0.1에서

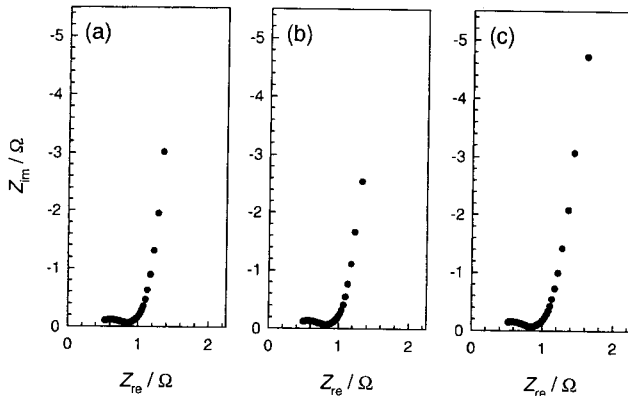


Fig. 3. The experimental EIS data for NMC electrode in Nyquist plot. (a); $E_{DC}=0.1$ V (vs. SCE), (b); 0.3 V, and (c); 0.6 V.

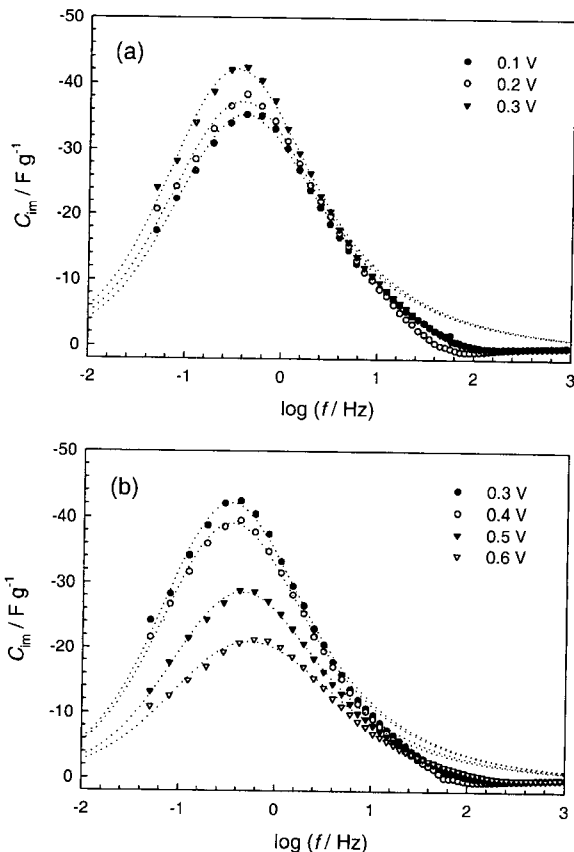


Fig. 4. The experimental EIS data for NMC electrode in imaginary capacitance vs. frequency plot. Dotted lines indicate the imaginary capacitance curves simulated with log-normal α_0 distributions. (a); $E_{DC}=0.1-0.3$ V (vs. SCE) and (b); 0.3-0.6 V.

0.3 V까지는 증가하였으며(Fig. 4a), 0.3에서 0.6 V까지는 점차 감소하였다(Fig. 4b). 최대값을 나타내는 주파수는 측정 전위에 따라 0.3-0.6 Hz의 값을 나타내었다. 이로부터 식 (8), (10)에 의해 0.3 V 이상에서 전위가 증가함에 따라 캐패시턴스가 감소하고 기공 내 이온전도도도 감소함을 예측할 수 있다.

식 (11)을 이용하면 Fig. 4의 결과를 보다 정량적으로 분석할 수 있다. 이를 위해, 기공의 크기와 길이 및 기공 내의 이온전도도와 같은 전기화학적 패라미터들로 정의되는 α_0 의 분포식이 필요하다. 본 논문에서는 질소 흡착실험으로 얻어진 탄소의 기공크기 분포가 log-normal 형태를 갖는 것을 근거로 하여, α_0 가 log-normal 분포를 갖는다고 가정하였다.^{15,16} α_0 의 분포식은 전체 캐패시턴스의 크기를 나타내는 C_{tot} , α_0 의 분포의 최대값을 나타내는 α_0^* , 및 α_0 의 분산된 정도를 나타내는 σ 의 세 파라미터로 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\frac{dC}{d\log\alpha_0} = \frac{C_{tot}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\log\alpha_0 - \log\alpha_0^*)^2\right] \quad (14)$$

위의 분포식을 식 (11)에 대입하여 측정치를 fitting하여 Fig. 4에 점선으로 표시하였다. 1 Hz 이하의 주파수 영역에서는 실험치와 계산치가 매우 잘 맞으며, 그 이상의 주파수에서는 측정값이 조금 낮게 나타남을 알 수 있다. 고주파수 영역에서 차이가 나타나는 것은, 측정된 임피던스에서 기공임피던스 이외의 접촉저항 등이 완전히 제거되지 못하여, 식 (13)의 분모에 들어가는 임피던스의 절대값이 기공임피던스만 존재하는 경우에 비해 크게 계산되기 때문이다.

이와 같이 정량적 분석을 통해 얻은 결과값들을 Table 1에 제시하였다. 전체 캐패시턴스 값(C_{tot})은, Fig. 4의 피크 면적으로부터 예측된 경향과 같이, 111.5 F/g(0.1 V)→132.9 F/g(0.3 V)→72.5 F/g(0.6 V)로 계산되었다. 이를 BET 표면적으로 나누면, 5.8~10.6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 단위표면적당 캐패시턴스가 구해지며, 이는 일반적인 값들과 유사함을 알 수 있다.

4.2. 전위에 따른 캐패시턴스의 변화

Fig. 5에 EIS와 CV로 구한 캐패시턴스 값을 전위에 대해 도시하였다. EIS 결과는 앞에서 설명한 복소캐패시턴스 분석으로 구하였으며, CV는 주사속도가 5 mV/s인 anodic 전류로부터 계산하였다. 0.3 V 부근에서 최대값이 관찰되는 것은, 흑연 이외의 탄소전극에서 흔히 관찰되는 현상으로, 탄소 표면에 존재하는 관능기의 작용에 의한 것으로 설명된다. 즉, 탄소표면의 quinone/hydroquinone에 의한 산화/환원 반응으로 피크가 나타난다는 해석과,¹⁷⁾ 산성용액에서 전위에 따라 탄소표면의 관능기 종류와 양이 변화하여 캐패시턴스의 값이 바뀌기 때문이라는 주

Table 1. Results of complex capacitance analysis for NMC electrodes as a function of electric potential.

E_{DC} (V vs. SCE)	C_{tot} (F g ⁻¹)	α_0^* (s ^{-0.5})	σ
0.1	111.5	0.67	0.22
0.2	119.5	0.65	0.23
0.3	132.9	0.61	0.22
0.4	124.4	0.62	0.22
0.5	91.8	0.71	0.23
0.6	72.5	0.76	0.27

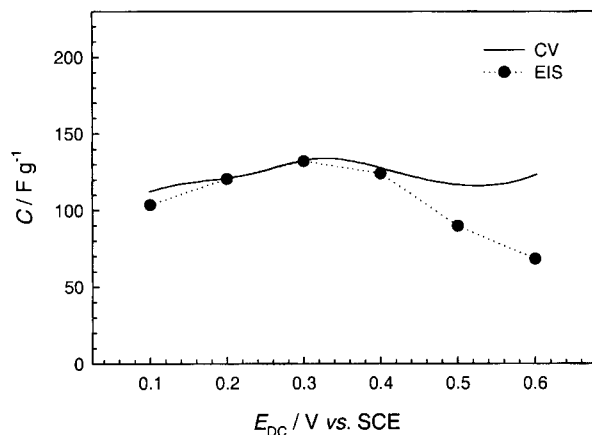


Fig. 5. The specific capacitance of NMC electrode as a function of electric potential. Closed circles indicate the EIS result obtained from the complex capacitance analysis.

장이 제거되었다.¹⁸⁾ 본 실험에서 사용된 재료의 탄화온도가 1000°C 이하임을 고려할 때, 표면관능기가 다량 존재할 것으로 예측되며, 이에 따라 표면관능기의 산화/환원 전류와 표면성질의 변화에 의한 영향이 복합적으로 작용한 것으로 판단된다. 0.2-0.4 V의 중간전위 영역에서는 EIS와 CV의 두 가지 방법으로 구한 값이 유사함을 알 수 있는데, 이는 faradaic 반응에 의한 전류가 미약하여 CV에서 측정된 대부분의 전류가 캐패시터 충전 전류에 의한 것임을 시사한다. 반면, 0.1 V 및 0.5, 0.6 V에서는 CV로부터 구한 값이 EIS의 값보다 크게 나타남을 알 수 있다. 이것은 이들 영역에서 CV로 측정되는 전류가 캐패시터 충전 전류 이외에 faradaic 반응에 의한 전류가 더해진 값이기 때문으로, 전위가 커질수록 두 값의 차이가 커지는 것을 알 수 있다.

복소캐패시턴스법으로 구한 캐패시턴스 값으로부터 식 (2)를 이용하여 계산한 전류값을 CV결과와 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 주사속도 5 mV/s인 경우에는 중간전위에서 대부분의 전류가 캐패시터 충전에 의한 전류이며, 양쪽 끝 전위로 갈수록 faradaic 전류가 증가하여 차이가 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 faradaic 전류는 탄소표면에서 발생하는 전해질 분해반응과 관련이 있으며, 전해용액 내의 불순물 종류 및 양에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 일반적으로 주사속도를 증가시키면 캐패시터 충전 전류는 주사속도에 일차 비례하여 증가하는 반면, 반응물의 확산속도에 의존하는 faradaic 반응 전류는 0.5승에 비례하여 느리게 증가한다. 즉, CV 측정시 주사속도를 크게 하면 전체전류에서 faradaic 반응에 의한 영향을 감소시킬 수 있다. 이는 Fig. 6에서 주사속도가 증가함에 따라 0.5~0.7 V에서 나타나는 전류증가가 완만해짐으로부터 확인할 수 있다. 하지만, 주사속도를 증가시키는 경우 전체적인 CV 측정결과가 매우 찌그러진 형태로 나타나게 되어 각 전위에서 정확한 캐패시턴스 값을 구하기가 어려워짐을 Fig. 6c에서 알 수 있다.

4.3. 전위에 따른 기공 내의 이온전도도 변화

기공 내부에서 이온의 움직임이 벌크 용액과 다르다는 사실이 실험과 전산모사로 보고되었다.²⁰⁻²²⁾ 이러한 현상은 벌크 용액과 달리, 기공 내에서는 이온과 전하를 띤 기공 표면 사이에 정전기력이 작용하기 때문으로, 기공의 크기가 작아질수록 표면에 의한 영향이 커지게 된다. 또한, 기공크기가 일정한 경우에

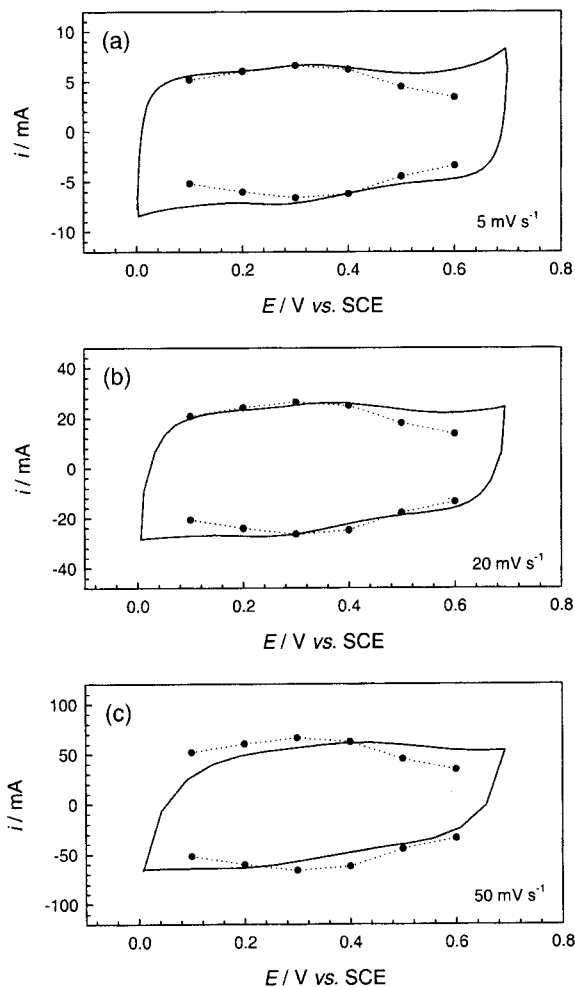


Fig. 6. The capacitive currents calculated from the result of complex capacitance analysis (closed circle) and cyclic voltammogram.

는, 표면의 전하량이 증가할수록 작용력이 커지게 되어 기공 내부의 이온전도도가 점차 감소하게 된다.²²⁾

본 실험에서 사용된 복소캐패시턴스법을 이용하면, 전위에 따른 기공 내 이온의 상대적인 전도도 변화를 측정할 수 있다. 즉, 식 (8)에서 동일한 물질을 사용했으므로, 기공의 구조를 나타내는 L 은 일정하며 표면적도 일정하므로 C_s 는 각 전위에서의 캐패시턴스 크기(C_{tot})에 비례하게 되어, 다음의 식이 얻어진다.

$$\kappa(E) \propto \frac{1}{C_{tot}(E) \cdot \alpha_0^*(E)^2} \quad (15)$$

이 식을 이용하여 Table 1의 값으로부터 각 전위에서의 상대적인 이온전도도를 구하면 Fig. 7과 같다. 전위가 0.2 V(vs. SCE)일 때 최고값을 나타내며, 전위가 0.2 V에서 멀어짐에 따라 전도도가 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 표면 전하가 증가하면, 양이온 및 음이온과 대전된 표면 사이에 발생하는 정전기력이 증가하여 전도도가 점차 감소한다는 분자 모사(molecular simulation)에 의한 보고와 일치한다.²²⁾ 그러나, 이론적인 모사에서 가정한 이상적인 기공표면과 달리, 탄소표면은

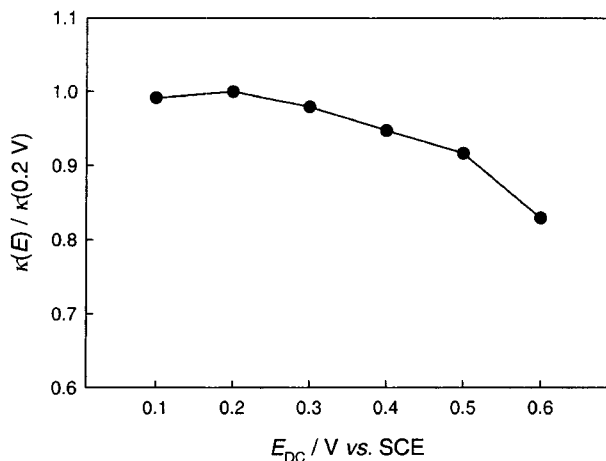


Fig. 7. Relative ionic conductivity in pores as a function of electric potential. The values were normalized by that observed at 0.2 V.

전위에 따라 관능기의 종류와 양이 변화하므로, 기공 내 이온전도도의 변화를 상세히 조사하기 위해서는 전위에 따른 탄소표면의 관능기 변화에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

5. 결 론

하나의 원통형 기공에 대한 복소캐패시턴스를 이론적으로 유도하고, 허수부를 주파수에 대해 도식하면 피크 면적과 위치로부터 캐패시턴스 값과 α_0 를 계산할 수 있음을 확인하였다. 또한, 실제 다공성 전극을 분석하기 위해 기공 구조의 분포를 고려한 복소캐패시턴스를 적분식으로 유도하였다. 이를 이용하여 메조포러스 탄소전극에 대해 C_{tot} , α_0^* , σ 의 세 파라미터를 전위에 따라 구했으며, 기공 내 이온전도도를 계산하였다. 캐패시턴스는 0.3 V(vs. SCE)에서 최대값을 가지며, 기공 내 이온전도도는 0.2 V에서 최대값을 나타내었다. 이는 탄소의 전위에 따른 표면관능기와 표면전하량의 변화에 의한 것으로 해석하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지 변환·저장 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1. J.-P. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 257 (1972).
2. J.-P. Randin and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 313 (1975).
3. K. Kinoshita, "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", John Wiley & Sons, New York (1988).
4. B.E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications", p. 528, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
5. K. Xu, S.P. Ding, and T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4172 (1999).
6. J.H. Jang and S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **submitted** (2003).
7. R. de Levie, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. VI, P. Delahay, Editor, p. 329, John Wiley & Sons, New York (1967).
8. H. Keiser, K.D. Beccu, and M.A. Gutjahr, *Electrochim. Acta*, **21**, 539 (1976).
9. R. Kotz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, **45**, 2483 (2000).
10. B.E. Conway and W.G. Pell, *J. Power Sources*, **105**, 169 (2002).
11. C.-H. Kim, S.-I. Pyun, and H.-C. Shin, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A93 (2002).
12. Z. Kerner and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, **46**, 207 (2000).
13. J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, and K.B. Kim, *Chem. Commun.*, **21**, 2177 (1999).
14. S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, and S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2507 (2000).
15. H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, and L.H. Dao, *Electrochim. Acta*, **45**, 2241 (2000).
16. H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, and L.H. Dao, *Electrochim. Acta*, **44**, 3513 (1999).
17. K. Kinoshita, "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", p. 299, John Wiley & Sons, New York (1988).
18. M.G. Sullivan, R. Kotz, and O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 308 (2000).
19. B.E. Conway, W.G. Pell, and T.-C. Liu, *J. Power Sources*, **65**, 53 (1997).
20. J. Koresch and A. Soffer, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1379 (1977).
21. W.Y. Lo, K.Y. Chan, and K.L. Mok, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A145 (1994).
22. W.Y. Lo, K.Y. Chan, M. Lee, and K.L. Mok, *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 265 (1998).