

임피던스 복소캐패시턴스 분석법의 이론 및 응용

장종현* · 오승모†

한국과학기술연구원 연료전지센터, †서울대학교 공과대학 화학생명공학부 에너지변환 · 저장연구센터

(2010년 10월 20일 접수 : 2010년 10월 26일 채택)

Complex Capacitance Analysis of Impedance Data and its Applications

Jong Hyun Jang* and Seung Mo Oh†

Fuel Cell Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

†Research Center for Energy Conversion & Storage, School of Chemical and Biological Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received October 20, 2010 : Accepted October 26, 2010)

초 록

본 총설에서는 캐패시터적인 특성을 가지는 다공성 전극의 전기화학특성 분석에 활용되는 임피던스의 복소캐패시턴스 분석법(complex capacitance analysis)의 이론 및 응용에 대해 정리하였다. 이론적으로 캐패시터적인 특성을 갖는 전기화학시스템에 대해 캐패시턴스허수부 도시를 활용하면 효과적인 해석이 가능함이 제시되었다. 또한, 복소캐패시턴스 분석법은 다공성 탄소 재료/전극의 EDLC 특성, 미세기공 내부의 이온전도 특성, 고분자전해질연료전지의 촉매층 이온저항 등의 분석에 효과적으로 적용될 수 있음이 검증되었다.

Abstract : In this review, the theory and applications of the complex capacitance analysis, which can be utilized in analyzing capacitor-like electrochemical systems, were summarized. Theoretically, it was suggested that the imaginary capacitance plots (C_{im} vs. $\log f$) can provide a simple way to analyze electrochemical characteristics of capacitive systems, without complicated mathematical calculations. The usefulness of the complex capacitance analysis has been demonstrated by applying it to analyze EDLC characteristics of practical porous carbon electrodes, ionic conductivities inside small pores, and ionic resistances in the catalyst layers of polymer electrolyte membrane fuel cells.

Keywords : Porous electrode, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Complex capacitance analysis, Electric double-layer capacitor (EDLC), Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)

1. 서 론

전기화학적 임피던스 분석법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 전기화학소자 및 시스템에 교류전위 (또는 교류전류)를 인가하고 이때 검출되는 교류전류 (또는 교류전위)로부터 복소저항인 임

피던스 (impedance)를 측정하는 전기화학적 분석법이다.¹⁻⁴⁾ 다른 전기화학분석 기법과 비교하여 측정 대상에 인가되는 교류전위 (또는 교류전류)의 진폭이 적어, 전기화학적 측정 과정에 의한 측정 시스템의 물성 변화를 최소화할 수 있는 비파괴적 기법이라는 특징을 가진다. 또한, 임피던스가 실수부와 허수부로 구성되며, 넓은 주파수 범위에 걸쳐 측정되므로 다양한 시간 범위의 전기화학적 특성을 평가할 수 있는 장점을 가진다. 따라

*E-mail: jhjang@kist.re.kr

서, 임피던스 분석법을 적절히 활용하면 슈퍼캐패시터, 연료전지, 이차전지, 태양전지 등의 전기화학적 에너지 저장/변환 장치들에 대해 작동 특성 및 구성 요소에 대한 정보를 실시간으로 파악할 수 있다.

임피던스 측정 결과는 일반적으로 임피던스의 실수부 (Z_{re})를 x축으로 허수부 (Z_{im})를 y축으로 하여 도시하는 나이키스트 도식법 (Nyquist plot)으로 나타내어 진다. 저항의 특성을 가지는 전기화학시스템 (resistive electrochemical system)의 경우 중첩된 반원의 형태가 관찰된다. 이때 x축과의 고주파수 절편으로부터 단순저항값을, 저주파수 절편으로부터 전체저항값을 쉽게 구할 수 있으며, 또한 중첩된 반원형태를 분석함으로써 전기화학적 반응 매커니즘에 대한 정보를 파악할 수 있으므로, 저항 성분의 도식적 분석에 유용하게 활용될 수 있다. 이외에, 주파수 특성을 나타내기 위해서는 임피던스의 실수부값, 허수부값, 절대값, 편각 (phase angle) 등을 주파수에 대해 도시하는 보데 도식법 (Bode plot)이 상보적으로 활용된다.

그런데, 슈퍼캐패시터 등과 같이 캐패시터적인 특성을 가지는 전기화학시스템 (capacitive electrochemical system)의 경우 주파수가 감소함에 따라 임피던스의 허수부가 음으로 급격히 증가하므로, 나이키스트 도식법에서 주파수가 감소함에 따라 기울기가 45도에서 90도로 점차 증가하는 선형을 나타낸다. 이에 따라 저항 성분의 평가가 어려우며, 중요한 요소인 캐패시턴스 및 주파수 특성이 파악되지 않는 단점을 가진다. 캐패시터적 전기화학시스템이 단순한 등가회로 (equivalent circuit)로 표시될 수 있으면, 피팅 분석 (fitting analysis)을 통해 캐패시턴스를 포함한 다양한 전기화학적 특성을 정량적으로 분석하는 것이 가능할 것이다. 하지만 실용적인 전기화학적 에너지 장치들에 사용되는 활물질들은 구조적 불균일성 (입자 크기 등)을 가지며, 또한 출력 및 에너지 밀도를 극대화하기 위하여 다공성 전극이 활용되므로 적절한 등가회로 구성 및 이를 활용한 피팅 분석이 어렵다.

이러한 나이키스트 도식법 및 이를 활용한 분석의 단점을 보완하기 위해, 복소캐패시턴스를 이용한 새로운 분석 방법이 개발되었으며, 이는 다공성 탄소전극의 EDLC 특성, 미세기공의 이온전도 특성, 고분자전해질 연료전지의 전극 구조 분석 등에 유용함이 확인되었다.⁵⁻⁸⁾ 본 총설에서는 캐패시터적 전기화학시스템의 임피던스에 대한 복소캐패시턴스 분석법의 개발 현황을 살펴보고, 이를 활용한 임피던스 분석 기술을 전망하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 단일 기공 임피던스의 복소캐패시턴스 분석^{7,9)}

평면 전극에서는 전해질 저항이 전극 부위에 관계 없이

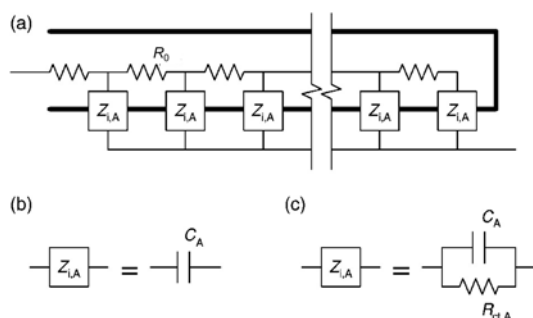


Fig. 1. Equivalent circuits for (a) transmission line model that is composed of pore resistance (R_0) and interfacial impedance (Z_{iA}), (b) interfacial impedance of ideally polarized electrode with a double layer capacitor (C_A), and (c) the interfacial impedance of nonideally polarized electrode with the charge transfer resistance for leakage reaction ($R_{ct,A}$) (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A571, the Electrochemical Society).

일정한 반면, 다공성 전극에서는 전극/전해질 계면 위치가 기공 내부로 들어갈수록 실질적인 전해질 저항이 증가하는 특성을 가진다. 이러한 기공이온저항의 작용으로 인하여 동일한 전기화학적 반응에 대해 다공성 전극의 전기화학적 특성은 평면 전극과 상이하게 나타난다. 다공성 전극의 특성은 전극/전해질 계면임피던스(Z_{iA})와 기공이온저항(R_0)으로 구성된 transmission line model (TLM)로 나타낼 수 있다 (Fig. 1a).¹⁰⁻¹²⁾ 이때, Z_{iA} 는 전극/전해질 계면의 단위면적당임피던스를 나타내는데, 전기이중층형성반응만 일어나는 경우에는 단일한 캐패시터 (C_A)로 나타낼 수 있다 (Fig. 1b). 한편, 전기이중층과 함께 전해질분해반응 등의 부수적인 패러데이반응이 일어나는 경우에는, 전기이중층형성반응과 관련된 캐패시터 (C_A)와 패러데이반응에 관련된 전하전달저항 ($R_{ct,A}$)의 병렬 연결로 Z_{iA} 를 나타낼 수 있다 (Fig. 1c).^{6,7,13)}

다공성 전극의 전기화학적 특성을 나타내는 TLM 회로의 임피던스 식은 de Levie에 의해 유도되었다. 계면임피던스가 단일한 캐패시터인 경우의 등가회로는 TLM-C로 명명하였으며, 전체 임피던스는 식 (1)과 같이 계산된다.¹⁴⁾ 이를 나이키스트 도식법으로 나타내면 주파수가 낮아짐에 따라 기울기가 45도에서 90도로 변화하는 선형 곡선으로 나타난다 (Fig. 2). 한편, TLM-C 회로의 복소캐패시턴스 ($C(f)$)는 식 (2)과 같이 유도할 수 있는데, 이때 기공구조와 관련된 속도특성을 나타내는 시상수 τ_i 는 기공이온저항 (R_0)과 기공캐패시턴스 (C_0)의 곱으로 계산된다.⁷⁾ 직경 r , 길이 L 인 실린더 형태의 단일기공인 경우에는 시상수 τ_i 는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다. (C_A : 단위면적당 캐패시턴스; κ : 기공내부 이온전도도)

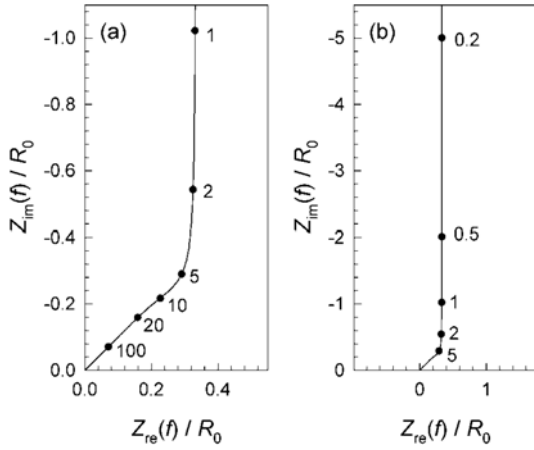


Fig. 2. The Z_{im} vs. Z_{re} plot (Nyquist plot) of simulated impedance profiles for TLM-C that represents a cylindrical pore with no faradaic reaction. (a) high frequency and (b) low frequency region. The numbers indicate $2\pi\tau_1 \cdot f$.

$$Z(f) = \sqrt{R_0 Z_{i,0}(f)} \coth \left[\sqrt{\frac{R_0}{Z_{i,0}(f)}} \right]$$

$$= \frac{R_0}{\sqrt{j2\pi\tau_1 f}} \coth[\sqrt{j2\pi\tau_1 f}] \quad (1)$$

$$C(f) = \frac{1}{j2\pi f Z(f)} = \frac{C_0}{\sqrt{j2\pi\tau_1 f}} \tanh[\sqrt{j2\pi\tau_1 f}] \quad (2)$$

$$\tau_1 = R_0 C_0 = \left(\frac{L}{\kappa r^2} \right) \times (C_A 2\pi r L) = 2 \frac{C_A L^2}{\kappa r} \quad (3)$$

복소캐패시턴스의 실수부를 주파수에 대해 도시하면 주파수 감소에 따라 점차 증가하여 C_0 에 수렴하는 형태를 나타내며, 허수부를 주파수에 대해 도시하면 피크 형태의 곡선이 얻어진다. (Fig. 3) 이와 같이 복소캐패시턴스의 허수부 ($C_{im}(f)$)를 $\log f$ 에 대해 도시하는 것을 캐패시턴스허수부 곡선 (imaginary capacitance plot)으로 명명하였으며, 이후의 복소캐패시턴스 분석에 주로 활용되었다. Fig. 4는 단일기공의 캐패시턴스 (C_0)와 시상수 τ_1 의 변화에 따른 캐패시턴스허수부 곡선의 변화를 보여주고 있다. 캐패시턴스가 증가하면 캐패시터허수부 곡선의 면적 (A)이 비례하여 증가함을 알 수 있으며 (τ_1 고정), 시상수 τ_1 이 증가함에 따라 피크가 저주파수 영역으로 점차 이동하는 것을 확인할 수 있다 (C_0 고정). 즉, 임피던스 측정결과를 복소캐패시턴스로 전환하여, 이의 허수부를 주파수에 대해 도시하면 (캐패시턴스허수부 곡선), 피크 형태의 곡선으로부터 캐패시턴스 (피크

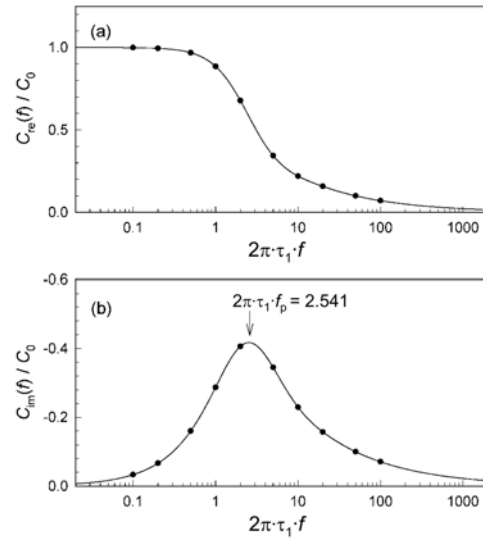


Fig. 3. Plots of (a) real part and (b) imaginary part of complex capacitance as a function of ($2\pi\tau_1 \cdot f$) for TLM-C (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A571, the Electrochemical Society).

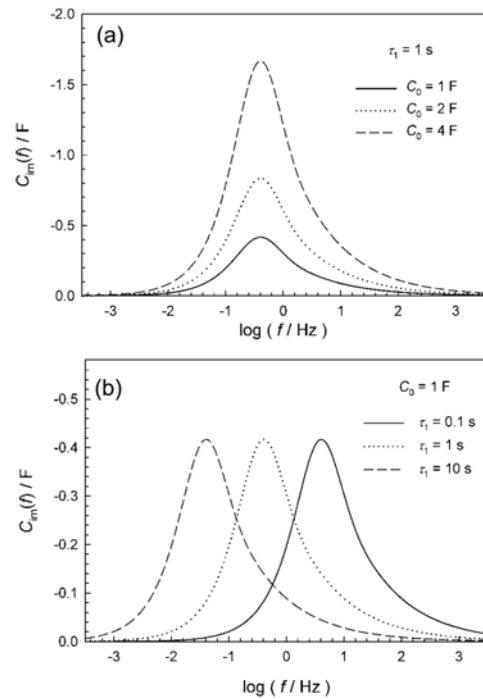


Fig. 4. Relationships between (a) the total capacitance (C_0) and peak area in the imaginary capacitance plot (τ_1 is fixed at 1 s), and (b) the τ_1 and peak position in imaginary capacitance plot (total capacitance is fixed at 1 F). (Adapted with permission from J. Electrochem. 151 (2004) A571, the Electrochemical Society).

면적)와 시상수 τ_1 (피크 위치)을 상대적으로 비교할 수 있다. 또한, 이론적인 계산에 의해 식 (5)과 같은 관계식을 구할 수 있으며 이를 활용한 정량적인 분석이 가능하다. 이때 피크주파수 f_p 는 캐패시턴스허수부의 절대값이 최대일 때의 주파수값을 나타낸다.

$$C_{im}(f) = -\frac{C_0}{\sqrt{4\pi\tau_1 f}} \cdot \frac{\sinh \sqrt{4\pi\tau_1 f} - \sin \sqrt{4\pi\tau_1 f}}{\cosh \sqrt{4\pi\tau_1 f} + \cos \sqrt{4\pi\tau_1 f}} \quad (4)$$

$$A = 0.682 C_0, \quad f_p = \frac{0.404}{\tau_1} = \frac{0.404}{R_0 C_0} \quad (5)$$

2.2. 다공공계의 복소캐패시턴스 분석⁷⁾

실제 다공성 전극재료의 기공 구조는 기공의 크기와 길이가 일정하지 않을 것이므로, 전기화학적 특성 분석에서도 이러한 불균일성이 고려되어야 한다. 즉, 다공성 전극의 전체 캐패시턴스를 C_{tot} 이라고 할 때, 여러 기공들의 시상수 τ_1 은 단일한 값을 갖지 않으므로 이의 분포식이 고려되어야 한다. 전극/전해질 계면에 전기이중층형성 반응만 일어나는 경우 (TLM-C), 복소캐패시턴스의 허수부는 시상수 분포 ($p(\tau_1)$)를 고려하여 식 (6)과 같이 계산할 수 있다. 이때 $C_{TLM-C}^0(f, \tau_1)$ 은 변환함수 (transfer function)로 식 (7)과 같다.

$$C_{im}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{TLM-C}^0(f, \tau_1) \cdot C_{tot} \cdot p(\tau_1) d\log \tau_1 \quad (6)$$

$$C_{TLM-C}^0(f, \tau_1) = IM \left[\frac{1}{\sqrt{j2\pi\tau_1 f}} \tanh[\sqrt{j2\pi\tau_1 f}] \right] \\ = -\frac{1}{\sqrt{4\pi\tau_1 f}} \cdot \frac{\sinh \sqrt{4\pi\tau_1 f} - \sin \sqrt{4\pi\tau_1 f}}{\cosh \sqrt{4\pi\tau_1 f} + \cos \sqrt{4\pi\tau_1 f}} \quad (7)$$

시상수 τ_1 의 분포식으로 다공성 전극에서 흔히 관찰되는 로그정규분포식을 사용하면, 표준편차 σ 가 증가할수록 시상수 τ_1 의 분포가 넓어지는 것을 알 수 있다.^{15,16)} (Fig. 5a) 시상수 τ_1 의 로그정규분포로부터 캐패시턴스 허수부를 계산하여 주파수에 대해 도시하면, σ 가 증가할수록 피크의 폭이 커지며 피크의 높이는 감소한다 (Fig. 5b). 이론적 계산을 통해 피크 면적과 전체캐패시턴스 (C_{tot})의 비례관계는 불균일 기공구조의 경우에도 유지됨을 확인할 수 있었으며, 피크주파수 (f_p)는 대표시상수 τ_1^* (로그정규분포에서는 중앙값)와 식 (8)과 같은 관계식을 나타내었다. 보정상수 β 는 변환함수 $C_{TLM-C}^0(f, \tau_1)$ 의 비대칭성으로 인해 나타나는 것으로, 다공성 전극이 단일한 기공구조를 가지는 경우에는 1.0이며, 기공구조의 불균일성이 커질수록 점차 감소하는 특징을 가진다.

$$A = 0.682 C_{tot}, \quad f_p = \frac{0.404}{\beta^2} \cdot \frac{1}{\tau_1^*} \quad (8)$$

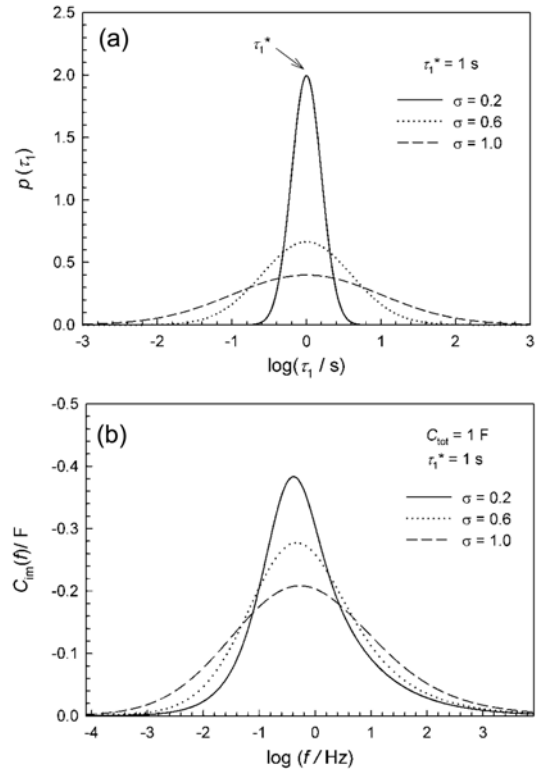


Fig. 5. (a) Log-normal τ_1 distribution with various standard deviations (σ), and (b) the imaginary capacitance plots with log-normal τ_1 distribution for various standard deviations (σ) (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A571, the Electrochemical Society).

또한, 식 (6)로부터 임피던스 측정을 수행하여 얻어지는 실험치인 복소캐패시턴스로부터 시상수 τ_1 의 분포식을 계산하는 것이 이론적으로 가능하며, 이로부터 다공성 전극의 전기화학적 특성 및 기공구조 특성을 파악할 수 있다. 먼저, 시상수 τ_1 의 분포를 식 (9)과 같은 로그정규함수로 가정하면 실험 데이터를 식으로 비선형피팅을 수행하여 τ_1^* , s , C_{tot} 을 도출할 수 있다. 이때 τ_1^* , s , C_{tot} 는 각각 기공의 개방성, 기공구조의 불균일성, 기공전극의 표면적을 나타내는 지표로 활용될 수 있다. 이외에도 표준편차 (σ)에 따른 피크의 반가폭 (FWHM)과 높이 변화에 대한 표준곡선을 사용하여 비선형피팅 없이 분포식을 얻는 방법도 있다.⁷⁾

$$p(\tau_1) = \frac{d[C(\tau_1)/C_{tot}]}{d\log \tau_1} \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\log \tau_1 - \log \tau_1^*)^2 \right] \quad (9)$$

다공성 전극의 시상수 τ_1 의 분포 형태가 알려져 있지

않은 경우는 이산푸리에변환 (discrete Fourier transform, DFT)을 이용하여 시상수 τ_1 분포를 분석할 수 있다.^{7,8)} 즉, 주파수와 관련된 변수 x , 시상수 τ_1 와 관련된 변수 y 를 정의하고 적분식 (6)을 변환하면 식 (10)과 같이 컨볼루션 (convolution) 형태로 나타낼 수 있다. 이때 시상수분포, 임피던스 실험치, 변환함수 (transfer function)는 각각 $f(x)$, $g(x)$, $h(x)$ 로 나타내었다. 컨볼루션 형태로 변환한 식 (10)에 대해 이산푸리에변환 (discrete Fourier transform, DFT)을 수행하면 식 (11)과 같다. 이때 N 과 Δx 는 이산자료의 개수 및 간격이며, n 는 독립변수 x 의 역변수이다. 최종적으로 역이산푸리에변환을 통해 C_{tot} 과 $p(\tau_1)$ 를 계산할 수 있다.^{17,18)} 이산푸리에변환과 역변환은 식 (12)와 같이 정의된다. 이러한 분석을 통해 시상수 τ_1 의 분포를 파악할 수 있으며 (Fig. 6), 이를 바탕으로 분포식을 함수로 표현하여 보다 정확한 분석을 수행할 수 있을 것이다.

$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x-y) \cdot f(y) dy = (h * f)(x) \quad (10)$$

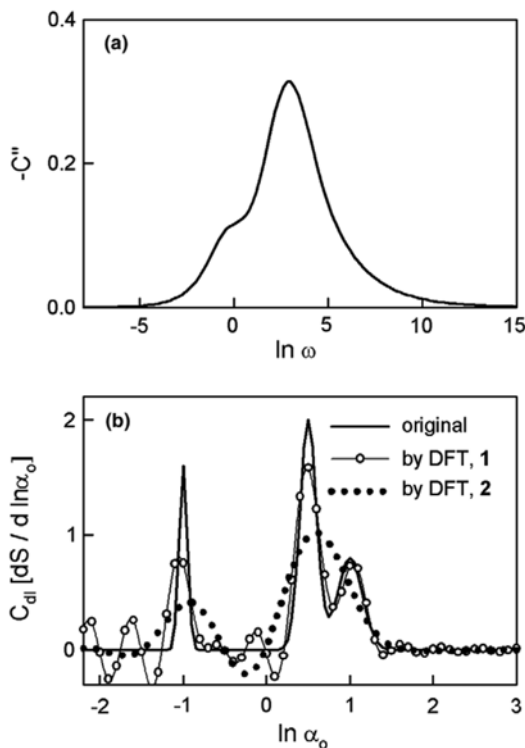


Fig. 6. (a) Bode plot of imaginary capacitance based on an artificial distribution function (original in b), and (b) the distribution functions: solid line (original), artificially generated from three normal distributions; open circles and dotted line, deconvoluted by DFT (Reused with permission from *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1191, Elsevier).

$$F_k(v) = \frac{N \cdot \Delta x \cdot H_k(v)}{G_k(v)} \quad (11)$$

$$F_k = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} f_n \cdot e^{-i2\pi nk/N}, \quad f_n = \sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} F_k \cdot e^{i2\pi nk/N} \quad (12)$$

2.3. 다공성 탄소 재료 및 전극의 EDLC 특성 평가

전기이중층캐패시터 (Electric double-layer capacitor, EDLC)는 전극/전해질 계면의 전기이중층 형성 반응을 이용하여 전기에너지를 저장하는 장치이다. 전극 물질로 표면적이 높으며 안정성이 우수한 다공성 탄소가 널리 활용되는데, EDLC의 전기 저장 용량은 일반적으로 다공성 탄소의 표면적에 비례한다.¹⁹⁾ 탄소표면 단위면적당 캐패시턴스 (C_A)는 탄소의 종류, 표면 특성, 전해질의 종류 및 농도에 따라 $1 \sim 70 \mu F/cm^2$ 의 값을 나타낸다.²⁰⁻²³⁾ 고성능 EDLC 개발을 위해서는 캐패시터값의 증대와 함께 속도론적 특성을 확보하는 것이 매우 중요하다.²³⁻²⁷⁾ 전기이중층 형성에는 전자 및 이온의 이동이 필요한데, 전자의 이동은 충분히 빠른 것으로 가정할 수 있으며,^{23,26,28-30)} 벌크용액, 전극내부 기공, 다공성재료의 기공 내부에서 일어나는 이온 전도 특성에 따라 EDLC의 출력 특성이 결정된다.^{23,28)} 이와 관련된 다공성 탄소 재료 및 이를 이용한 EDLC 전극의 용량과 속도론적 특성을 복소캐패시턴스 분석을 통해 분석할 수 있다.

$$C(f) = \frac{1}{j2\pi f \cdot [Z(f) - R_{ohm}]} \quad (13)$$

$$= -\frac{Z''(f)}{2\pi f |Z(f) - R_{ohm}|^2} - j \frac{Z'(f) - R_{ohm}}{2\pi f |Z(f) - R_{ohm}|^2}$$

한 예로, 미세기공 구조가 상이한 두 종류의 다공성 탄소에 대해 이를 복소캐패시턴스로 변환하여 캐패시턴스허수부를 도식하였다 (Fig. 7a).⁷⁾ 이중 MSC25는 상용활성탄으로 기공크기가 주로 2nm 이하인 특징을 가지며 (비표면적: $1970 m^2/g$), 실리카주형을 사용하여 제조된 NMC는 2nm 이상의 메조기공을 주로 가진다 (비표면적: $1257 m^2/g$).²⁶⁾ 이때 임피던스 측정값에서 다공성 전극의 EDLC 반응 임피던스와 무관한 오믹저항 (R_{ohm}) 등은 식 (13)과 같이 보정되어야 한다. 별도의 계산 없이 이와 같은 측정자료의 도식만으로 다공성 탄소의 EDLC 특성을 쉽게 비교할 수 있다. 즉, 피크의 면적이 MSC25가 NMC보다 2배 정도 크게 나타나는데 이것은 MSC25가 2배 정도 높은 C_{tot} 을 가짐을 나타내며, 각 피크의 면적을 점선으로 나타낸 삼각형으로 대략 추정하면 122와 58.5이므로, 식 (8)로부터 각각 176, 86 F/g의 질량당 캐패시턴스를 추산할 수 있다.

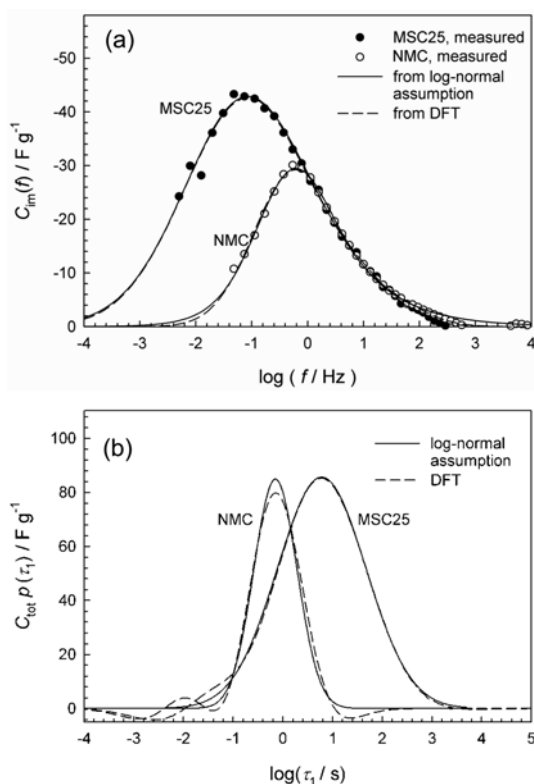


Fig. 7. (a) Imaginary capacitance plots converted from experimental impedance data of MSC25 and NMC electrodes. The lines indicate the imaginary capacitance curves that are best-fitted to the experimental data points. (b) The $C_{tot} \rho(\tau_1)$ functions for MSC25 and NMC electrodes, which was obtained by log-normal assumption (solid line) and discrete Fourier transform (dashed line) (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A571, the Electrochemical Society).

한편, 피크의 위치는 NMC가 MSC25보다 더 높은 주파수에서 나타나므로, NMC의 대표 시상수 τ_1^* 가 MSC25보다 더 작다는 것을 쉽게 알 수 있으며, 피크주파수로부터 대표 시상수 τ_1^* 는 5.1 s, 0.64 s로 쉽게 계산할 수 있다. 이상의 분석으로부터 두 전극의 EDLC 특성을 비교하면 용량 면에서는 MSC25가 속도특성에서는 NMC가 더 우수함을 알 수 있다. 따라서 저전류 조건에서는 MSC25가 더 높은 용량을 발현할 것으로 기대되지만, 전류가 높아질수록 MSC25의 용량저하가 더 급격하게 일어나 고전류에서는 NMC가 더 높은 용량을 나타낼 것을 예상할 수 있는데, 이는 정전류충방전 (constant current charge/discharge) 실험을 통해 확인되었다. 또한 MSC25의 피크 폭이 NMC보다 크다는 사실로부터 기공구조 시상수 τ_1 이 MSC25에서 NMC보다 더 넓게 분산되어 있음을 알 수 있으며, 이는 기공구조의 불균일성이

크다는 것을 의미한다. 또한 앞 절에서 설명된 방법에 의해 로그정규분포를 가정하거나, 또는 DFT 법을 사용하여 시상수 τ_1 분포를 계산할 수 있었다 (Fig. 7b). 이러한 정량적 분석을 통해 얻어진 캐패시턴스 값은 각각 189 F/g (MSC25) 및 93 F/g (NMC)였으며 도시법을 통해 추정된 값과 유사함을 확인할 수 있다.

다른 예로 실리카졸을 주형으로 사용하여 합성한 메조포러스 탄소에 대해 임피던스를 측정하고 이를 복소캐패시턴스법으로 분석하였다.⁷⁾ 합성 과정에서 사용한 실리카졸 양에 따라 S1, S2, S3로 명명하였으며, 이들은 물리, 화학적 성질은 동일하지만, 불산에 의해 제거되어 기공을 형성하는 실리카졸의 양에 따라 기공구조가 변화하는 특성을 갖는다. 이때, 동일한 크기의 실리카졸을 사용함으로써 기공크기는 일정하게 유지할 수 있었다. 세 탄소에 대해 측정된 캐패시턴스허수부를 Fig. 8에 도시하였으며, 이로부터 복잡한 계산 과정 없이 EDLC 특성을 분석할 수 있다. 먼저 각 피크의 면적을 비교하면 $S1 < S2 < S3$ 의 순서로 커지는데, 이로부터 전체캐패시턴스 (C_{tot})가 $S1 < S2 < S3$ 임을 판단할 수 있다. 또한, 피크 주파수도 $S1 < S2 < S3$ 의 순서로 높아지며, 이는 시상수 τ_1^* 의 크기가 $S1 > S2 > S3$ 이라는 것을 나타낸다. 이와 같이 Fig. 8의 피크 크기와 위치를 비교하여, 세 가지 탄소 중 S3가 용량과 속도 특성 면에서 모두 가장 우수한 EDLC 전극 특성을 가짐을 알 수 있다. 정량적인 결과는 식 (8)을 사용하여 구할 수 있는데, C_{tot} 은 60.4 F/g (S1) \rightarrow 74.6 F/g (S2) \rightarrow 98.0 F/g (S3)와 같이 증가하였으며, τ_1^* 은 6.3 s (S1) \rightarrow 5.7 s (S2) \rightarrow 2.7 s (S3)과 같이 점차 감소하였다. 또한 τ_1 의 로그-정규분포로 분석하였을 때 표준편차 (σ)는 0.14 (S1) \rightarrow 0.15 (S2) \rightarrow 0.18 (S3)와 같이 증가하

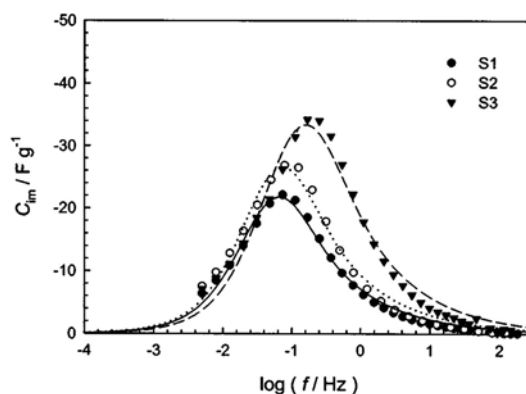


Fig. 8. Imaginary capacitance plots converted from the experimental impedance data of silica-sol-templated carbon electrodes. The lines indicate the imaginary capacitance curves that are best-fitted to the experimental data points (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A571, the Electrochemical Society).

여 기공의 불균일도가 증가하였음을 알 수 있다.

EDLC 전극의 전기화학적 특성을 파악할 때에는 다공성 탄소의 기공이온저항과 함께 탄소 입자 사이의 전극층이온저항이 함께 고려되어야 한다. 이를 이론적으로 계산하면 활물질인 다공성 탄소의 담지량이 증가함에 따라 기공이온저항은 반비례로 감소하게 되며, 전극층이온저항은 전극 두께의 증가로 인해 비례하여 증가하는 것이 예상된다.⁵⁾ 이를 실험적으로 확인하기 위해 주형법으로 만든 메조기공을 갖는 다공성 탄소를³¹⁾ 도전재, 결합재와 혼합하여 집전체에 도포한 전극을 제조하고 전극 두께에 따른 임피던스 분석을 실시하였다. 임피던스 결과를 복소 캐패시턴스로 변환하고 캐패시턴스허수부를 주파수에 대해 도시하여 전극의 EDLC 특성을 파악하였다 (Fig. 9). 전극층 두께가 증가함에 따라 전체캐패시턴스가 증가하였으며 (피크 면적 증가함), 캐패시턴스 증가분은 저주파수에서 주로 발생하므로 전체적인 출력 특성은 저하되는 것을 (피크 주파수 낮아짐) 캐패시턴스허수부 곡선으로부터 쉽게 알 수 있다. 또한 전극층이온저항을 고려한 등가회로 및 수식을 사용하여 결과를 정량적으로 해

석하면 전극 두께가 44 μm 에서 148 μm 로 증가할 때, 캐패시턴스는 0.41 F/g에서 1.38 F/g로 증가하였으며, 기공이온저항은 0.18 Ω 에서 0.05 Ω 로 감소하며, 전극층이온저항은 0.24 Ω 에서 0.80 Ω 로 증가하는 것으로 분석할 수 있다.

2.4. EDLC의 누설전류 특성 평가⁶⁾

다공성 탄소전극은 패러데이 반응이 없는 이상분극전극 (ideally polarizable electrode)으로 가정하여 해석할 수 있으며, 이때의 임피던스를 나이키스트 도식하면 이론적으로 수직선이 나타난다. 하지만, 탄소의 표면관능기나 전해질 및 불순물 등에 의해 패러데이 반응이 발생할 수 있으며, 이는 충전된 상태의 EDLC 내부에 누설전류 (leakage current)가 발생하는 원인으로 작용하여 충전된 전압이 감소하는 자가방전 (self-discharge)이 일어나게 된다. 이러한 누설전류가 발생할 경우 이에 비례하여 나이키스트 도식에서 직선의 기울기가 감소하게 된다.³²⁻³⁴⁾ 그런데 이러한 기울기 감소는 기공구조가 불균일한 경우에도 유사하게 관찰되므로 두 가지 원인이 적절히 분리될 수 없는 문제점을 가진다.^{15,35-37)} 만일 임피던스 측정이 매우 낮은 주파수까지 이루어진다면, 누설전류의 경우 전하전달저항에 해당하는 크기의 반원이 관찰될 것이며, 기공구조의 불균일성에 의한 경우에는 수직선이 얻어질 것으로 예상되지만, 실제적인 임피던스 측정상의 제약으로 이러한 분석은 어렵다. 반면, 복소캐패시턴스법을 적용하면 EDLC에서의 누설전류 및 기공구조의 불균일성에 의한 영향을 분리하여 파악하는 것이 가능하다.

등가회로 측면에서 전극/전해질 계면임피던스를 전기 이중층형성반응을 나타내는 캐패시터 (C_A)와 누설전류의 전하전달반응에 대한 저항 (R_{ctA})의 병렬결합으로 구성할 수 있으며, 따라서 패러데이 반응이 있는 다공성 전극의 등가회로는 TLM (Fig. 1a)에서 전극/전해질 계면임피던스인 Z_{ctA} 를 Fig. 1c와 같은 캐패시터와 저항의 병렬결합으로 하여 나타낼 수 있다. 이러한 등가회로를 TLM-(RC)로 명명하였으며, 복소캐패시턴스는 식 (14)과 같이 유도할 수 있다. 이때 τ_2 는 계면임피던스의 특성을 나타내는 시상수로써, 식 (15)과 같이 전하전달저항 (R_{ctA})과 단위면적당 캐패시턴스 (C_A)의 곱으로 정의된다. 계면의 패러데이 반응이 Butler-Volmer 식을 따르는 경우에는 전하전달저항이 패러데이 전류와 반비례므로, 전하전달저항값 및 시상수 τ_2 로부터 누설전류의 정도를 파악할 수 있다.

$$C(f) = C_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{j2\pi\tau_1 f}} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{j2\pi\tau_2 f}} \cdot \tanh \left[\sqrt{j2\pi\tau_1 f} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{j2\pi\tau_2 f}} \right] \quad (14)$$

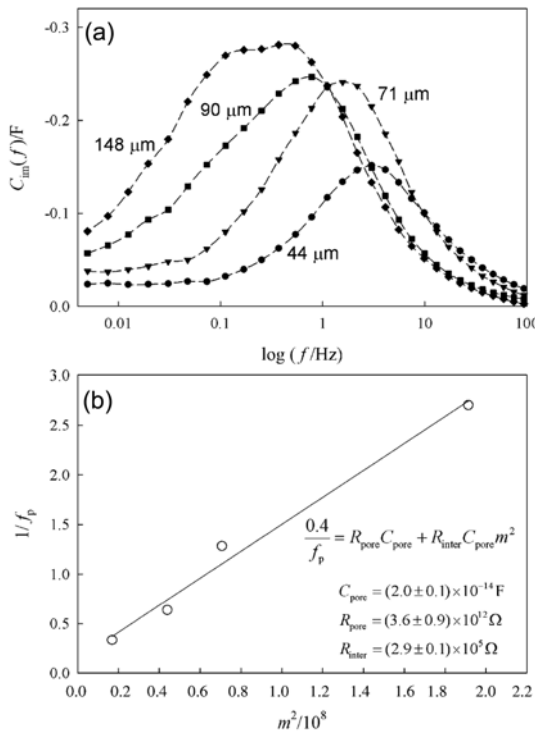


Fig. 9. (a) Experimental imaginary capacitance plots according to the electrode thickness, and (b) the inverse of peak frequency against the electrode thickness parameter with a fitted line (Adapted with permission from Electrochim. Acta 50 (2005) 2255, Elsevier).

$$\tau_2(s) = R_{ct,A} \times C_A \quad (15)$$

계면임피던스 시상수 τ_2 를 변화시키면 캐패시턴스허수부의 형태는 Fig. 10a와 같이 나타난다. (C_0 와 τ_1 는 1 F와 1 s로 고정) 시상수 τ_2 가 충분히 클 때 ($= 10^5$ s), 주파수가 10^{-2} Hz 이상에서는 패러데이 반응을 고려하지 않은 TLM-C와 동일하게 캐패시터피크 (capacitive peak)가 나타나며, 1 mHz 이하로 주파수가 낮아짐에 따라 계면임피던스에서 저항 경로 (resistive path)의 영향이 점차 커지게 되어 캐패시턴스허수부가 다시 증가하는 저항 꼬리 (resistive tail)가 나타난다. 한편, 시상수 τ_2 가 점차 감소하면, 패러데이 반응의 영향이 점점 강하게 되어 높은 주파수 영역에서부터 나타나게 되고, 이로 인해 저항 꼬리가 점차 고주파수 방향으로 이동하여 캐패시터피크와 중첩된다. 캐패시터피크와 저항꼬리의 위치는 시상수 τ_1 와 τ_2 로 각각 결정되며, 중첩되는 정도는 시상수의 비 τ_2/τ_1 로 나타낼 수 있다. 일반적인 EDLC 시스템에서 패러데이 반응은 상대적으로 약하게 나타나므로, τ_2/τ_1 이 충분히 클 것으로 예상할 수 있다.

패러데이 반응에 의한 저항꼬리가 발생하는 경우에도 계면 캐패시터의 작용에 의한 캐패시터피크의 위치와 크기는 변하지 않으며, 따라서 식 (8)과 같은 관계식을 동일

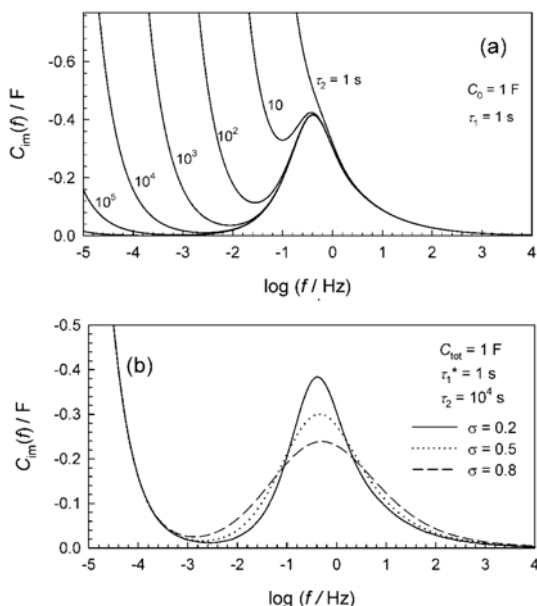


Fig. 10. (a) Relationship between τ_2 and the resistive tail ($C_0 = 1$ F, $\tau_1 = 1$ s) in imaginary capacitance plot of TLM-(RC), and (b) the imaginary capacitance plots with log-normal τ_1 distribution for TLM-(RC) (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1418, the Electrochemical Society).

하게 적용할 수 있다. 또한 TLM-(RC) 회로에 대해 시상수 τ_1 분포를 고려하면 식 (16)과 같이 캐패시턴스허수부를 계산할 수 있으며, 이때 $C_{TLM-(RC)}^0(f, \tau_1, \tau_2)$ 은 TLM-(RC) 회로에 대한 변환함수 (transfer function)로 식 (17)과 같다. 누설전류가 고려된 TLM-(RC)에 대해 시상수 τ_1 의 로그정규분포를 가정하면 캐패시터피크의 형태는 TLM-C와 동일하게 나타난다는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 10b).

$$C_{im}(f) = \int_0^\infty C_{TLM-(RC)}^0(f, \tau_1, \tau_2) C_{logP}(\tau_1) d\log\tau_1 \quad (16)$$

$$C_{TLM-(RC)}^0(f, \tau_1, \tau_2) = \quad (17)$$

$$Im \left[\frac{1}{\sqrt{j2\pi\tau_1 f}} \sqrt{1 + \frac{1}{j2\pi\tau_2 f}} \tanh \left[\sqrt{j2\pi\tau_1 f} \sqrt{1 + \frac{1}{j2\pi\tau_2 f}} \right] \right]$$

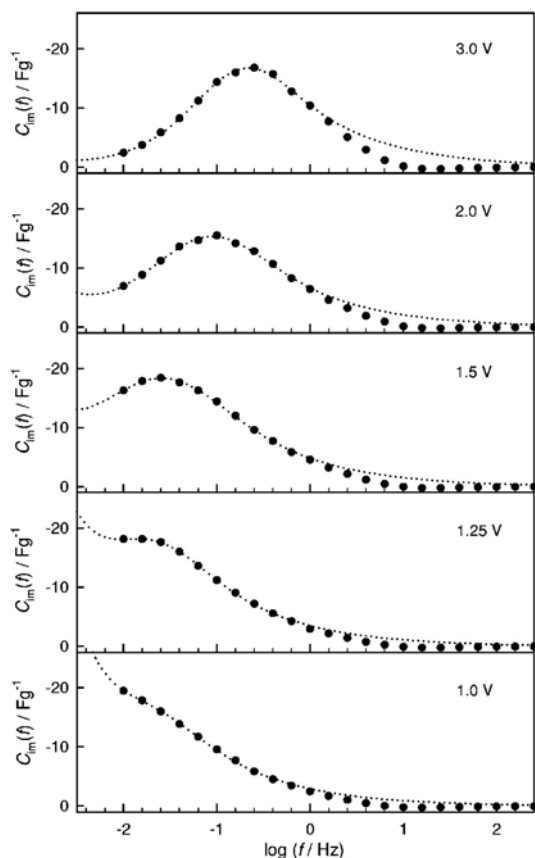


Fig. 11. The imaginary capacitance profiles taken with the BP electrode as a function of applied dc potential. The electrolyte used was 1.0 M Et_4NBF_4 dissolved in propylene carbonate, where Et = ethyl. The experimental data are indicated as the closed circles and the best-fitted ones as the dotted lines (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1418, the Electrochemical Society).

Fig. 11에 상용 다공성 탄소인 BP (BET 표면적 1748 m²/g, 평균기공직경 2.1 nm)로 전극을 만들고 유기 전해질에서 3전극시스템으로 측정한 임피던스 결과를 캐패시턴스허수부 곡선으로 나타내었다.⁶⁾ 이때 전극전위가 3.0 V에서 1.0 V (vs. Li/Li⁺)로 변화함에 따라 캐패시턴스 피크가 저주파수 방향으로 이동하며, 동시에 저항 꼬리가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 전극 전위가 음의 방향으로 변화하면 (1) 캐패시턴스 값은 유사하게 유지되며, (2) 출력특성은 저하되고, (3) 부반응에 의한 누설전류가 증가한다는 것을 캐패시턴스허수부 곡선으로부터 간단히 파악할 수 있다. 또한, 실험값들을 식 (16) 등을 활용하면 전위가 3.0 V에서 1.0 V로 변화함에 따라, C_{tot}은 47 F/g과 48 F/g로 유사하게 유지되며, τ₁*는 1.9 s에서 25 s로 증가하며, τ₂는 6300 s에서 79 s로 크게 감소하는 것으로 정량 분석할 수 있다. 이러한 τ₂의 감소에 따라 자가방전이 심화됨을 실험적으로 확인하였다.

2.5. 미세기공 내의 이온전도 특성 분석^{6,13)}

미세 기공 내에서는 이온과 전하를 띤 전극 표면 사이에 정전기력이 작용하기 때문에, 기공 내부에서 이온의 움직임이 벌크 용액과 다르다는 사실이 실험과 전산모사로 보고되었다.³⁸⁻⁴⁰⁾ 이러한 기공 표면의 작용은 기공의 크기가 작아질수록 커지게 되며, 기공크기가 일정한 경우에는 표면의 전하량이 증가할 수록 작용력이 커지게 되어 기공 내부의 이온전도도가 점차 감소하게 된다.⁴⁰⁾ 복소캐패시턴스 분석법을 이용하면, 전위에 따른 기공 내 이온의 전도도 변화를 파악할 수 있다. 먼저, 동일한 다공성 전극에 대해 표면 전위 및 전해질 용액을 변화시키는 경우, 기공 구조는 동일하다고 볼 수 있으므로 식 (18)과 같은 관계식을 유도할 수 있다. 이를 활용하면 미세 기공 내부에서의 이온전도도가 전위 및 전해질의 이온 및 용매에 따라 변화하는 것을 실험적으로 관찰할 수 있다.

$$\kappa(E) \propto \frac{C_{tot}(E)}{\tau_1^*(E)} \quad (18)$$

상용 다공성 탄소 재료에 대해 전극 전위를 변화키 임피던스를 측정하고 이를 복소캐패시턴스 분석하여 전위에 따른 C_{tot}과 τ₁* 및 전도도의 변화를 측정하였다. 네 가지의 유기 전해질용액에 대해 표면 음전위가 증가함에 따라 기공 내 이온전도도가 감소하는 것을 측정할 수 있었다 (Fig. 12). 표면 음전위에 따른 전도도 감소는 양이온의 이온반경이 클수록 강하게 나타났으며, 이는 이온-표면 상호작용이 강하게 나타나기 때문으로 해석할 수 있다.⁴¹⁾

2.6. 고분자전해질연료전지의 촉매층 이온저항 측정⁴²⁾

고분자전해질연료전지는 수소 등의 연료와 산소의 반

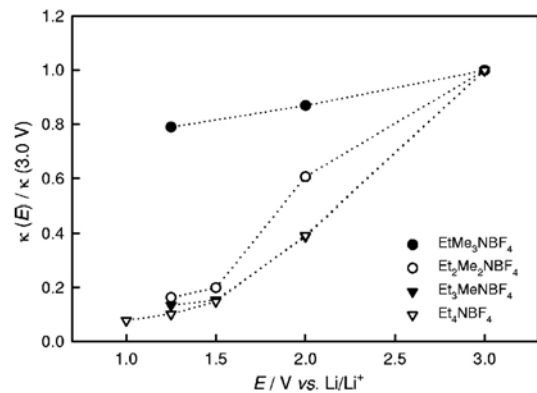


Fig. 12. The potential-dependent ionic conductivity in pores that is normalized by the value at 3.0 V vs. Li/Li⁺. The data were obtained in the electrolytes prepared with four different quaternary ammonium salts dissolved in 1.0 M propylene carbonate, where Et = ethyl and Me = methyl (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1418, the Electrochemical Society).

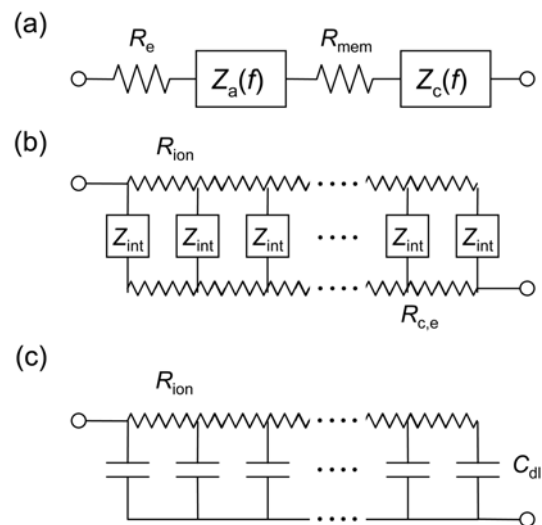


Fig. 13. Schematics of (a) a general equivalent circuit for PEMFC, (b) an equivalent circuit for the general transmission line model, and (c) a simplified equivalent circuit for PEMFC electrodes with a capacitive electrode/electrolyte interface (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B1293, the Electrochemical Society).

응을 통해 전기를 생산하는 전기화학적 발전장치로서, 연료의 산화 반응이 일어나는 애노드 전극, 수소 이온 전도성의 고분자전해질막, 산소의 환원 반응이 일어나는 캐소드 전극으로 구성된다. 따라서, 고분자전해질 연료전지의 전체 임피던스는 Fig. 13a와 같이 도선/접촉 저항 (R_c), 애노드 임피던스 (Z_a), 전해질막 저항 (R_{mem}), 캐소드 임피

턴스 (Z_c)의 직렬연결로 나타낼 수 있다. 이때 캐소드는 탄소담지 백금 촉매 (Pt/C)와 수소전도성 이오노머 입자가 혼합된 다공성 전극으로 제조되며, 촉매/이오노머 계면에서의 반응임피던스 (Z_{im}), 수소전도성 나피온 이오노머에 의한 수소이온 전도 저항 (R_{ion}) 및 촉매에 의한 전자전도 저항 (R_{ec})이 Fig. 13b와 같이 배치된 등가회로로 나타낼 수 있다. 이때 캐소드 내부의 패러데이 반응을 제거하여 계면저항을 단순 캐패시터로 표현하게 되면, 캐소드의 등가회로는 Fig. 13c와 같이 다공성 탄소의 TLM-C 회로와 유사하게 나타나게 된다. (전자전도 저항은 무시하였음). 따라서 복소캐패시턴스 분석법을 적용하면 고분자 전해질 연료전지 캐소드 내부의 수소이온저항을 측정하는 것이 가능하다.

고분자 전해질 연료전지 캐소드 내부의 패러데이 반응을 제거하기 위하여 질소를 공급하며, 수소 이온 흡/탈착 및 백금 산화/환원 반응이 일어나지 않는 전위를 선정하여 임피던스를 측정하였다. 나이키스트 도식에서 주파수가 감소함에 따라 기울기가 45도에서 점차 증가하는 직선 형태의 곡선이 얻어졌으며, 이로부터 연료전지 캐소드가 TLM-C의 등가회로로 설명될 수 있다는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 14a). 임피던스 측정값을 복소캐패시턴스로 변환하고 허수부를 주파수에 대해 도시하면 전형적인 캐패시터피크 형태가 나타남을 확인할 수 있었다. (Fig. 14b) 공급되는 질소 기체의 가습이 증가함에 따라 피크가 고주파수 방향으로 이동하는데, 이것은 이오노머의 수분함량이 증가하여 수소이온 전도도가 향상되었다는 것을 나타낸다. TLM-C 회로의 특성으로부터 식 (19)과 같이 촉매층 내의 이온전도도에 대한 식을 유도하였으며, 계산 결과를 Fig. 15에 도시하였다. 가습이 증가함에 따라 수소 이온저항이 점차 감소하는 것이 확인되었으며, 전체 가습 영역에서 이오노머의 함량이 40%인 P2의 수소이온저항이 더 낮음을 알 수 있다. 이론적으로 나이키스트 도식법의 저주파수에서 나타나는 수직선 영역의 임피던스 실수부는 $R_{ohm} + R_{ion}/3$ 이므로 이로부터 R_{ion} 값을 측정할 수 있다.¹⁴⁾ 그러나, 실제적인 시스템에서는 비균일한 전극 미세구조^{15,16,43)} 및 미량의 패러데이 반응⁶⁾에 의해 이상적인 수직선이 관찰되지 않으므로 적용하기 어렵다.

$$R_{ion} = \frac{0.404}{C_{dl} \cdot f_p} \quad (19)$$

5. 결 론

캐패시터 특성을 갖는 다공성 전극에 대해 복소캐패시턴스 분석법이 개발되었으며, 이는 기존의 나이키스트 도식법을 보완하여 임피던스의 해석에 유용하게 활용될 수 있다. 측정 임피던스의 캐패시턴스허수부 도식을 통해

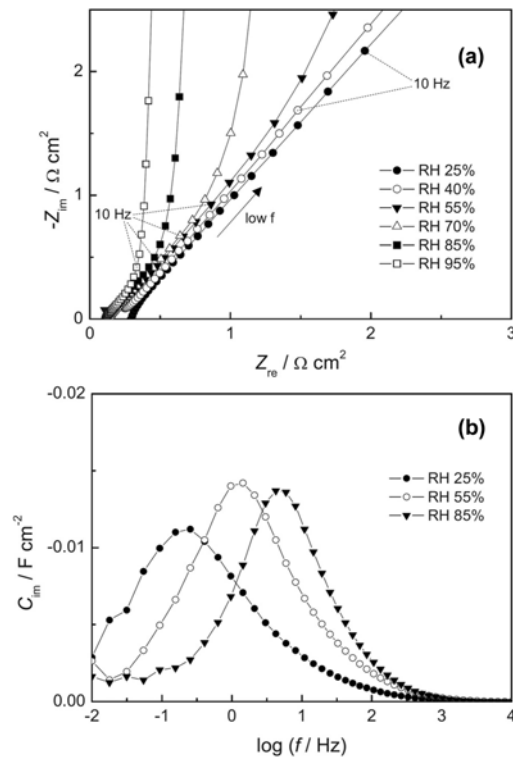


Fig. 14. (a) Experimental Nyquist plots of the PEMFC MEA with 20 wt.% ionomer under relative humidities of 25-95%, and (b) experimental imaginary capacitance plots under relative humidities of 25, 55, and 85% (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B1293, the Electrochemical Society).

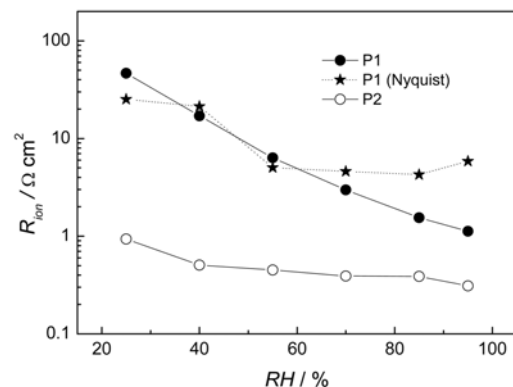


Fig. 15. Ionic resistances as a function of relative humidity, as determined by a complex capacitance analysis for PEMFC MEAs with 20 wt.% ionomer (P1, closed circle) and 40 wt.% ionomer (P2, open circle). For comparison, the ionic resistance values obtained from the Nyquist plots are shown as stars for P1 (20 wt.% ionomer). (Adapted with permission from J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B1293, the Electrochemical Society).

별도의 수학적 계산 없이 다공성 탄소 재료 및 전극의 EDLC 특성 평가, 미세기공 내의 이온전도도 분석, 고분자 전해질 연료전지의 촉매층 이온저항 측정 등이 가능하다는 것이 실험적으로 확인되었으며, 이론식을 사용하면 정량 분석까지도 가능하다. 이를 적용하여 다공성 전극의 구조 분석, 미세기공의 전기화학적 특성, EDLC용 재료/전극 개발, 고분자 전해질 연료전지의 고성능화 등의 분야에 활용될 수 있을 것이다. 한편, 기존 연구는 3전극시스템을 중심으로 진행되었는데, 복소캐패시턴스 분석법을 2전극시스템에서도 적용할 수 있는 기술을 확립하면 실제 에너지소자의 성능평가 및 품질관리 등에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, New York (1987).
2. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications", 2 ed., Wiley-Interscience (2005).
3. M. E. Orazem, "Electrochemical Impedance Spectroscopy", Wiley-Interscience (2008).
4. X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, "Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications", Springer (2009).
5. S. Yoon, J. H. Jang, B. H. Ka, and S. M. Oh, 'Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness', *Electrochim. Acta*, **50**, 2255 (2005).
6. J. H. Jang, S. Yoon, B. H. Ka, Y. H. Jung, and S. M. Oh, 'Complex capacitance analysis on leakage current appearing in electric double-layer capacitor carbon electrode', *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1418 (2005).
7. J. H. Jang and S. M. Oh, 'Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors', *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A571 (2004).
8. H. K. Song, J. H. Jang, J. J. Kim, and S. M. Oh, 'Electrochemical porosimetry: Deconvolution of distribution functions', *Electrochem. Comm.*, **8**, 1191 (2006).
9. J. H. Jang, 'Complex capacitance analysis on porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors', Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (2004).
10. R. de Levie, 1967. Electrochemical response of porous and rough electrodes, in: Delahay, P. (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. John Wiley & Sons, New York, pp. 329.
11. R. de Levie, 'On porous electrodes in electrolyte solutions-IV', *Electrochim. Acta*, **9**, 1231 (1964).
12. R. de Levie, 'On porous electrodes in electrolyte solutions', *Electrochim. Acta*, **8**, 751 (1963).
13. J. H. Jang, S. Yoon, B. H. Ka, and S. M. Oh, 'Potential-dependent complex capacitance analysis for porous carbon electrodes', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **6**, 255 (2003).
14. R. de Levie, 'Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', in: Delahay, P. (Ed.). John Wiley & Sons, New York, p.329 (1967).
15. H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, and L. H. Dao, 'The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes', *Electrochim. Acta*, **45**, 2241 (2000).
16. H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, and L. H. Dao, 'Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution', *Electrochim. Acta*, **44**, 3513 (1999).
17. W. L. Briggs and V. E. Henson, "The DFT: An Owner's Manual for the Discrete Fourier Transform, the Society for Industrial and Applied Mathematics", Philadelphia (1995).
18. E. O. Brigham, "The Fast Fourier Transform and its Applications", Prentice Hall, New Jersey (1988).
19. H. Shi, 'Activated carbons and double layer capacitance', *Electrochim. Acta*, **41**, 1633 (1996).
20. J.-P. Randin and E. Yeager, 'Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite', *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 257 (1972).
21. J.-P. Randin and E. Yeager, 'Differential capacitance study on the edge orientation of pyrolytic graphite and glassy carbon electrodes', *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 313 (1975).
22. K. Kinoshita, "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", John Wiley & Sons, New York (1988).
23. B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications", Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
24. J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, and K. B. Kim, 'Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double layer capacitors', *Chem. Commun.*, **21**, 2177 (1999).
25. J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, and T. Hyeon, 'Development of a new mesoporous carbon through HMS-aluminosilicate template', *Adv. Mater.*, **12**, 359 (2000).
26. S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, and S. M. Oh, 'Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon', *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2507 (2000).
27. K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Redaa, J. Parmentier, J. Patarinc, and F. Béguind, 'Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure', *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 287 (2004).
28. R. Kotz and M. Carlen, 'Principles and application of electrochemical capacitors', *Electrochim. Acta*, **45**, 2483 (2000).
29. O. Lanzi and U. Landau, 'Effect of pore structure on current and potential distributions in a porous electrode', *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 585 (1990).
30. V. Srinivasan and J. W. Weidner, 'Mathematical modeling of electrochemical capacitors', *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1650 (1999).
31. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, and O. Terasaki, 'Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure', *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000).
32. A. Lasia, 'Impedance of porous electrodes', *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 27 (1995).
33. R. K. Shrivedani and A. Lasia, 'Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc-phosphorous electrodes', *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2652 (1997).
34. C. Hitz and A. Lasia, 'Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes', *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 213 (2001).
35. J.-P. Candy, P. Fouilloux, M. Keddam, and H. Takenouti, 'The pore texture of raney-nickel determined by impedance measurements', *Electrochim. Acta*, **27**, 1585 (1982).
36. T. E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, 'Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells', *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3513 (1993).
37. G.-J. Lee, S.-I. Pyun, and C.-H. Kim, 'Kinetics of double-layer charging/discharging of the activated carbon fiber cloth electrode: effects of pore length distribution and solution resistance', *J. Solid State Electrochem.*, **8**, 110 (2004).
38. J. Koresh and A. Soffer, 'Double layer capacitance and charging rate of ultramicroporous carbon electrodes', *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1379 (1977).
39. W. Y. Lo, K. Y. Chan, and K. L. Mok, 'Molecular dynamics simulation of ions in charged capillaries', *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A145 (1994).
40. W. Y. Lo, K. Y. Chan, M. Lee, and K. L. Mok, 'Molecular simulation of electrolytes in nanopores', *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 265 (1998).
41. M. Ue, 'Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium salts in propylene carbonate and γ -butyrolactone', *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).
42. J. H. Jang, S. Jeon, J. H. Cho, S.-K. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, H.-J. Kim, J. Han, and T.-H. Lim, 'Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance in PEMFC and DMFC Catalyst Layers', *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B1293 (2009).
43. H.-K. Song, J.-H. Sung, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, L. H. Dao, M.-H. Kim, and H.-N. Kim, 'Electrochemical Porosimetry', *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E102 (2004).