

에너지 재료용 다공성 물질의 전기화학적 분석

: Electrochemical Porosimetry and

Complex Capacitance Analysis

한국과학기술연구원 김수길

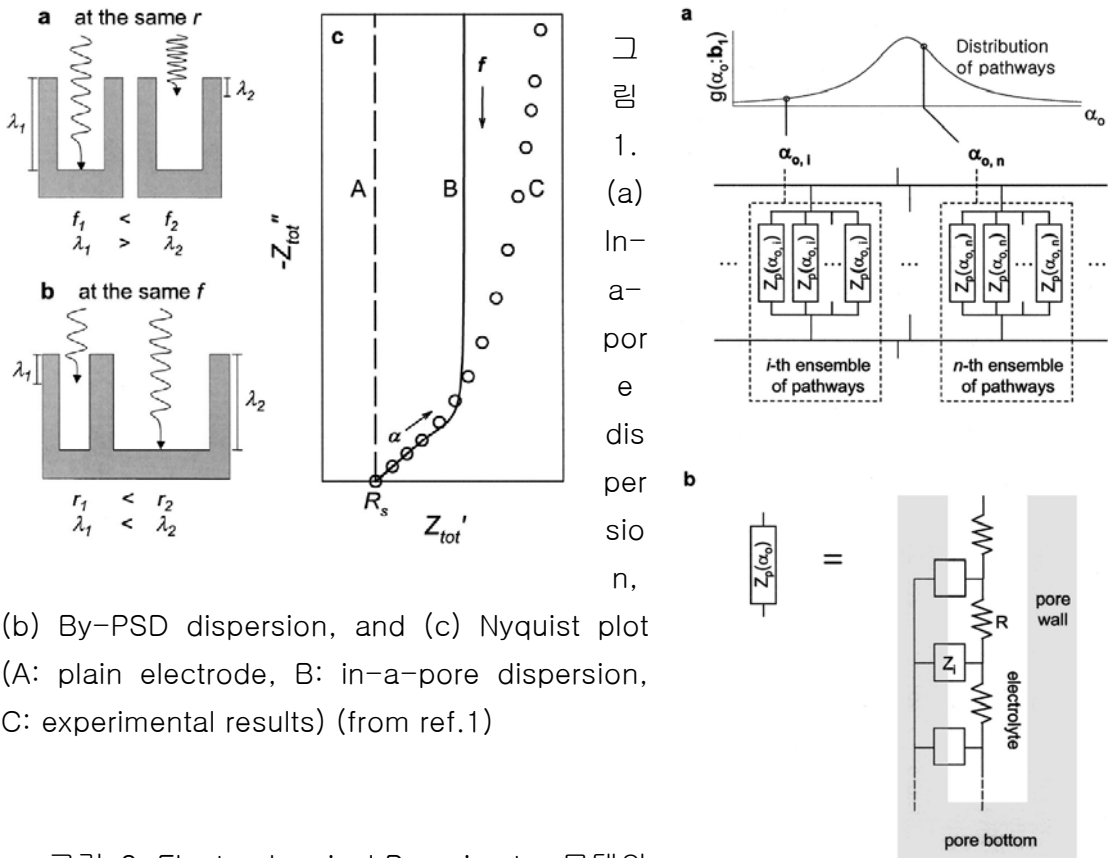
서론

다공성 물질 (porous material)은 높은 표면적과 구조적 특성으로 인해 촉매의 담지체, 전극재료, 전기 이중층 재료 등 연료전지와 배터리, 슈퍼캐패시터 등의 에너지 분야에 있어 그 활용도가 매우 높다. 다공성 재료의 분석은 주로 기공의 크기, 분포, 구조 등에 대한 분석을 의미하며, 일반적으로 기상 흡착법 (BET, BJH), 액상 porosimetry, 분광학적 방법 등을 통해 이루어진다. 그러나 이러한 분석법은 흔히 전기화학적 반응이 실제로 일어나지 않는 조건에서 이루어지며, 측정된 결과를 전기화학적 계에 직접적으로 적용하기에는 어느 정도 한계가 있다. 본 편에서는 이러한 *ex situ* 방법을 대신하여, 실제의 전기화학적 계에서 교류 신호와 임피던스를 이용한 다공성 물질의 분석법에 대해 소개한다. Electrochemical porosimetry라 불리는 첫번째 방법은 H.-K. Song 등에 의해 발표된 방법(J. Electrochem. Soc., 151, E102, 2004 및 Electrochim. Acta, 45, 2241, 2000 참고)이며, 두번째 방법인 complex capacitance analysis는 J. H. Jang 등에 의해 발표된 방법이다 (J. Electrochem. Soc., 151, A571, 2004 참고).

Electrochemical Porosimetry (ECP)

임피던스 분석법에 대한 기본적인 사항은 연료전지 1 편에서 이미 다루어졌다. 다공성 물질의 임피던스 분석 결과는 일반적으로 이상적인 거동 현상과 차이를 보이는데 이를 frequency dispersion 이라고 한다. 이러한 현상에 대한 원인으로 in-a-pore dispersion 이라는 개념이 있으며, 그림 1 (a)에서와 같이 같은 크기의 기공에 서로 다른 주파수의 교류 신호를 인가할 경우 신호가 투과되는 기공내 깊이가 신호의 주파수에 반비례 하게 되는 현상을 의미한다. 그러나 이러한 in-a-pore dispersion 만으로는 그림 1

(c)에서와 같이 다공성 물질의 실제 임피던스 분석 결과 (C)가 이론 (B)과 차이가 나는 현상을 완벽히 설명하기 어렵다. 이에 따라 새로이 도입된 개념이 그림 1 (b)와 같은 By-PSD (pore size distribution) 개념이다. 이 개념에서, 교류 신호의 투과도 (α , penetrability)는 기공의 깊이 대비 신호가 투과되는 깊이를 의미하며, 신호 투과도의 깊이는 같은 주파수에서도 기공의 크기에 따라 다르게 된다. 따라서 서로 다른 크기의 기공의 분포 정도에 따라 교류 신호의 투과도 및 투과도 상수 (α_o , penetrability coefficient)역시 일정한 분포를 가지게 되며, 그림 2 와 같은 등가회로로 도시될 수 있다. 단, 이 모델에서 모든 기공은 실린더 형태로 가정된다 (실제 기공은 다양한 형태를 가질 수 있음).



(b) By-PSD dispersion, and (c) Nyquist plot (A: plain electrode, B: in-a-pore dispersion, C: experimental results) (from ref.1)

그림 2. Electrochemical Porosimetry 모델의

등가 회로 (from ref. 1)

이 같은 불균일 다공성 모델을 이용해 투과도의 분포 함수로 표현되는 전체 임피던스를 계산하여 실제 실험으로 구한 수치들에 fitting 함으로써 기공의 깊이 및 분포에 대한 정보를 추출하게 된다. 그림 3에서는 서로 다른 세가지 다공성 탄소 재료에 있어 실제 임피던스 데이터 (o), in-a-pore dispersion 모델을 이용한 fitting (-), 및 electrochemical porosimetry 모델을 이용한

fitting 결과 (+)를 보여준다. 실측 결과와 ECP 결과가 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

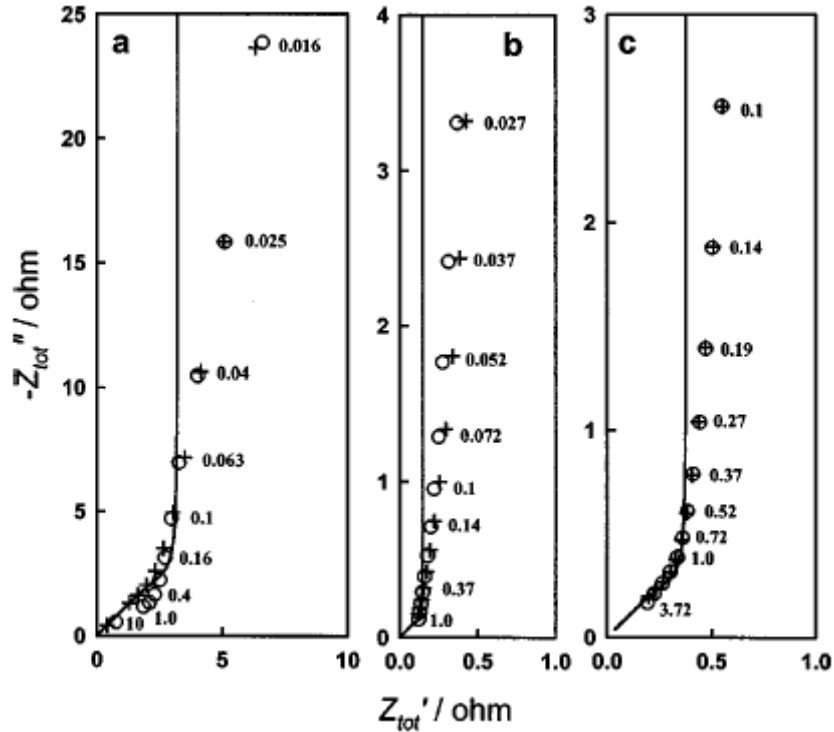


그림 3. 다양한 다공성 탄소 재료에 대한 임피던스 실측 및 모델 fitting 결과 (from ref. 1)

Complex Capacitance Analysis

다공성 재료의 기공 구조 해석을 위한 또 하나의 방법은 역시 교류 신호를 이용한 임피던스 분석법의 일종인 복소 캐패시턴스 분석법 (complex capacitance analysis)이다. ECP 방법과 마찬가지로 실린더 형태의 기공을 가정하고, 기공의 구조 (깊이, 직경)에 의해 결정되는 투과도 (α)에 대해 다공성 전극의 complex capacitance를 나타내면,

$$C(\alpha) = \frac{1}{j\omega Z(\alpha)} = C_0 \times \alpha \sqrt{2/j} \tanh[(\alpha \sqrt{2/j})^{-1}]$$

와 같이 표현 되고, 관심의 대상이 되는 imaginary capacitance는

$$C_{im}(\alpha) = C_0 \times \left(-\alpha \frac{\sinh \alpha^{-1} - \sin \alpha^{-1}}{\cosh \alpha^{-1} + \cos \alpha^{-1}} \right) = C_0 C_{im}^0(\alpha)$$

로 나타내어 진다. 이때 C_0 는 기공 전체에 해당하는 capacitance 값이다. 이 imaginary capacitance를 주파수에 따라 표현하면 그림 4와 같이

도시된다.

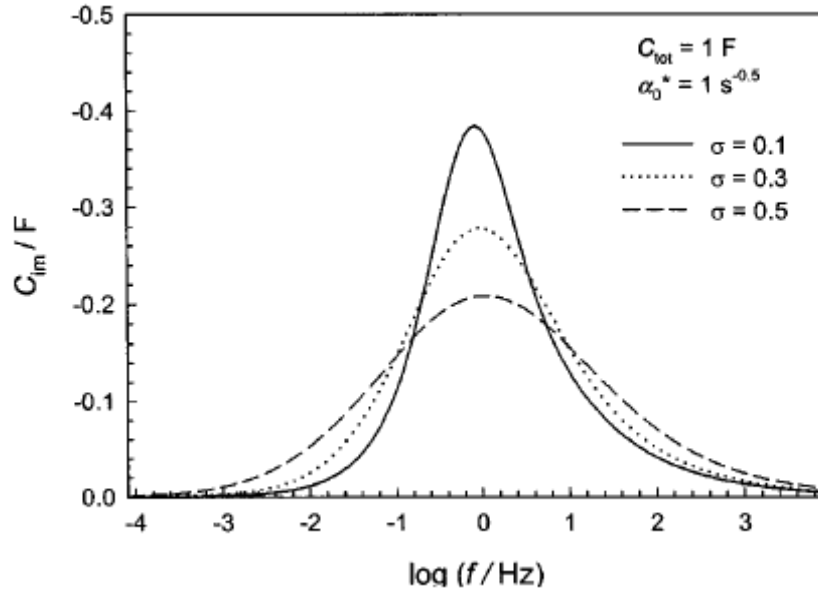


그림 4. Imaginary capacitance plot (from ref. 2)

이 그림을 통해, 전극 전체의 capacitance는 해당 peak의 면적으로부터 계산되며, 투과도 상수 (α_0) 분포 (그림 2 참고) 중 가장 높은 밀도를 가지는 α_0 로 정의되는 특성 투과도 상수 (α_0^*)는 그림 4의 피크 주파수와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\alpha_0^* = \sqrt{2\pi} \alpha_p \beta f_p^{0.5} = 1.11 \beta f_p^{0.5}$$

따라서 피크의 면적과 주파수로부터 다공성 전극의 표면적, 기공 크기 및 분포에 대한 정보를 얻을 수 있다.

Table I. The best-fitted EDLC parameters obtained by complex capacitance analysis and nitrogen gas adsorption data for MSC25 and NMC carbon.

	MSC25	NMC
C_{tot} (F g ⁻¹)	188.9 ± 2.2	92.8 ± 0.6
σ	0.440 ± 0.011	0.218 ± 0.005
α_0^* (s ^{-0.5})	0.288 ± 0.008	0.831 ± 0.003
A_{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	1970	1257
$D_{pore,aver.}$ (nm) ^b	<2.0	ca. 2.3

^a Surface area calculated by BET method.

^b Average pore diameter calculated by BJH method.

대표적인 예로, 표에 MSC25와 NMC 탄소 재료에 대한 복소 캐패시턴스 분석 결과와 질소 흡착에 의한 분석 결과를 비교해 나타내었다 (from ref. 2). 캐패시턴스가 두배 정도 높게 나온 MSC25가 BET 분석 결과 역시 표면적이 약 두배 정도인 것을 알 수 있으며, 특성 투과도 상수 비교로부터 MSC25의 기공 크기가 훨씬 작음을 알 수 있다. 이는 BJH 결과로도 확인된다.

상기와 같은 교류 신호를 이용한 다공성 전극의 기공 구조 분석은 전기화학적 방법을 이용한 분석이므로, 전기화학적 활성 면적을 직접적으로 구할 수 있으며, 제자리 분석 (in-situ) 이라는 점에서 큰 의미를 가진다.

참고 문헌 (References)

1. H. -K. Song, J. -H. Sung, Y. -H. Jung, K. -H. Lee, L. H. Dao, M. -H. Kim, and H. -N. Kim, J. Electrochem. Soc., 151, E102 (2004).
2. J. H. Jang and S. M. Oh, J. Electrochem. Soc., 151, A571 (2004).
3. H. -K. Song, H. -Y. Hwang, K. -H. Lee, L. H. Dao, Electrochim. Acta, 45, 2241 (2000).