

전기 화학적 교류 임피던스 측정법의 원리 및 부식과학에의 응용

李 宇 鎮 · 邊 秀 一

한국과학기술원 재료공학과

Fundamentals and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Corrosion Sciences

WOO-JIN LEE and SU-IL PYUN

Department of Materials Science and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology,

#373-1 Kusong-Dong, Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

1. 서 론

오래 전부터 전기 및 전자공학에서는 임피던스를 측정하여 전기회로를 분석하는 일을 해왔으나, 일반 전기화학연구, 특히 부식 또는 전지 반응 등을 연구하는 데에 주로 사용되기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다. 근래에 들어서 이 방법의 사용 빈도가 높아진 것은 측정계의 발전으로 인한 가격의 저렴성 뿐만 아니라, 전기화학 문제를 광범위하게 풀려는 노력 때문일 것이다. 어떤 분야에서건 모든 문제를 한꺼번에 해결해 주는 방법은 있을 수 없으며, 임피던스 측정법 역시 예외일수는 없다. 임피던스 측정법에도 그 이점이 있는 반면에 단점 또한 있는게 사실이다. 어떤 특정한 전기 화학적 방법이 허용하는 정보의 양이 제한되어 있는 반면에 그 방법이 아니면 얻을 수 없는 정보가 있듯이, 임피던스 측정법 또한 이 방법을 사용하지 않으면 얻을 수 없는 정보가 있다. 따라서, 임피던스 측정법을 다른 방법과 함께 사용할 때에 연구하고자 하는 전기화학계에 관한 정보를 가능한 많이

알아낼 수 있음은 당연한 일이다. 요즘엔 많은 전기화학적 또는 분광학적 방법들이 개발되어 임피던스 측정법과 함께 사용하면 종래에 불가능했던 정보를 쉽게 많이 얻어 낼 수 있다. 본고에서는 임피던스에 대한 전반적인 소개와 실제 부식에의 적용을 예를 들어 설명하였다. 이 분야에 대해서 더 깊이 알고자 하는 독자들은 참고서적을 참조하기 바란다.^{1,2)}

2. 임피던스의 원리

전기 화학적인 spectroscopy는 넓은 의미에서 순환전위법(cyclic voltammetry)과 임피던스 측정법(impedance spectroscopy)을 포함한다. 특히 교류 임피던스 측정법(ac impedance spectroscopy)은 전기전도도(σ)가 각진동수(frequency, ω)의 함수로 표시되기 때문에 전극/전해질 계면 반응과 전해질 내부를 통한 확산/이동을 자세하게 관찰할 수 있어 고체전해질 또는 혼합전도체의 전기전도도를 결정할 때 유효하게 사용된다.

2.1 분극법 (polarization method : steady-state $i-\phi$ curve)^{3,4)}

직류(dc voltage/current)를 사용하여 평형 상태(equilibrium state)로 부터 멀리 요동¹⁾시켜 그 response(current) 또는 current oscillation시켜 그 response(potential)를 관찰한다. 금속공학에서 용력-변위곡선($\sigma-\epsilon$ curve)이 기계적 성질을 규정하는 것과 마찬가지로 전류-전위($i-\phi$)곡선은 전극 반응을 규정할 수 있다.

가변저항 R 을 달아 대전극(counter electrode : CE)과 일전극(working electrode : WE) 사이에 외부전지 U 로 부터 전류 i 를 주면 WE와 E 사이의 전위 ϕ_w 가 달라진다.

$$\phi_w[i] = \phi_w[i=0] + \eta_w[i] \quad (1)$$

$\phi_w[i]$ 는 전압기(high ohmic voltmeter V)에 의하여 측정된다. 또는 전류 대신 전위를 주면 정전위 조건(potentiostatic process)이 된다. 이때 얻어지는 여러쌍의 ($i, \phi_w[i]$)이 구하는 정상 상태 분극 곡선(steady-state polarization curve)이 된다.

직류전원으로 부터 새로운 $\phi_w[i]$ 의 전위값에

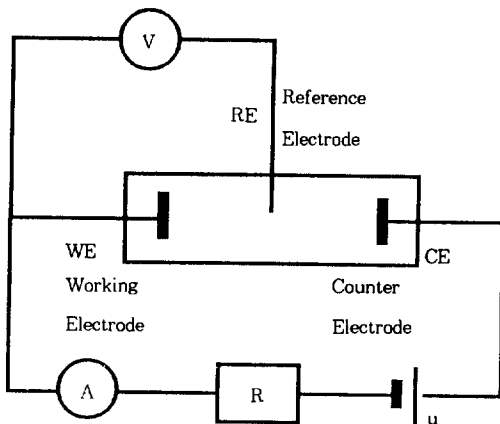


Fig. 1. Schematic diagram of an electrochemical three electrode system for measurement of galvanostatic process.

도달하는데 걸리는 시간(속도)은 전극 바로 앞의 정상 상태 확산(steady-state diffusion : mass transport) 또는 계면 반응(interfacial reaction : charge transport)에 걸리는 시간(속도)에 해당되며 보통 수초에서 수분까지 걸린다.

2.2 교류 임피던스 측정법(ac impedance method : quasi-steady-state method)

교류임피던스를 측정하기 위해서는 우선, 교류(ac voltage/current)를 사용하여 평형상태(equilibrium state)로 부터 미소요동²⁾시켜 그 response(current) 또는 current oscillation시켜 그 response(potential)를 관찰한다. 그래서 ac source로 부터 전극/전해질 사이의 전위차이 $\Delta\phi$ 를 강제로 인가하면

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{max} \sin \omega t \text{ (또는 } \cos \omega t) \quad (2)$$

여기서 $\omega = 2\pi f$ = 각진동수 (angular frequency), f = 진동수 (frequency)이다.

평형상태에 있는 계에 교류전압을 인가(potentiostatic circuit ; potentiostatic oscillation)한다는 것이나 교류 전류를 인가(galvanostatic circuit ; galvanostatic oscillation)한다는 것은 항상 전극/전해질 계면에 교류 진동수의 리듬을 강제로 준다는 것을 의미한다. 이때 계에서 일어나는 반응에 대해서 다음과 같이 두 가지 limiting case를 생각할 수 있고, 각각에 대해서는 2.2.4에서 설명하겠다⁵⁾.

i) 전체전극반응을 확산반응이 제어하는 경우(diffusion-controlled electrode reaction : slow diffusion with fast charge transfer)

ii) 전체전극반응을 계면에서의 전하교환반응이 제어하는 경우(charge transfer-controlled interfacial reaction : slow charge transfer with fast mass transport)

2.2.1 교류 전류/전압의 기초⁴⁾

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류

의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor) 및 유전기(inductor) 등으로 부터 생기는 복잡 저항으로 생각할 수 있다. 이들 중 저항을 제외하고는 직류나 또는 교류나에 따라 그 대응 신호가 매우 다르므로 이들의 전기회로 속에서 각기 따로 생각해야 한다.

무게가 달린 spring에 역학적 진동³⁾을 가하는 것과 유사하게 L-C회로에 전기적 진동⁴⁾을 가해주면 10⁻²Hz로 부터 10⁶Hz까지 진동수 f 의 범위를 가지는 사인 파형(sinusoidal wave)의 전위($\varphi = \varphi_{max} \sin \omega t$)/전류근원(alternating current source)을 만들 수 있다. Sine곡선($\sin \omega t$)은 표현하기가 불편하기 때문에 rotor diagram⁵⁾을 구성하여 시계반대 방향으로 각속도 $\omega = 2\pi f$ 로 돌아가는 임의의 amplitude의 반경을 갖는 원의 중심과 원주의 모든 점을 연결하는 vector로써 순간 전위 또는 순간 전류값을 나타내는 것이 편리하다.

우선, 저항 R (단위 : ohm(Ω))은 전기의 양과 연결시키는 가장 간단한 방정식인 ohm's law로 정의할 수 있다.

$$V = I \cdot R(\text{직류 회로}); v = i \cdot R(\text{교류 회로}) \quad (3)$$

이 법칙은 직류와 교류 회로에 모두 성립하는 법칙이다. 다시 말해서, 교류회로건 직류회로건 간에 회로 안에서의 이들의 역할이 정확히 같다. 하지만, 축전기와 유전기는 직류와 교류회로에서 역할이 다르며, 이를 기술하기 위해서는 교류회로에 대한 이해가 조금은 있어야 한다.

Ac source의 단자(terminal)를 Fig. 2(a)와 같이 순수한 R 성분을 갖는 저항에 연결한다고 하자. 교류란 이미 잘 알고 있듯이 어떤 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 점 a와 b사이의 순간적 전위차이(instantaneous voltage)값은

$$\varphi_{ab}[t] = \varphi_{max} \sin \omega t \quad (4)$$

$$i(t) = i_{max} \sin \omega t$$

$$\varphi(t) = \varphi_{max} \sin \omega t$$

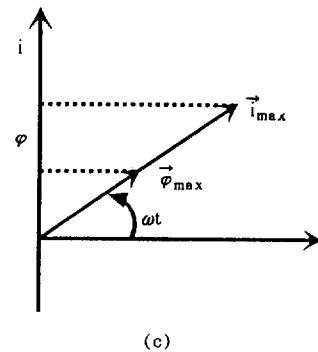
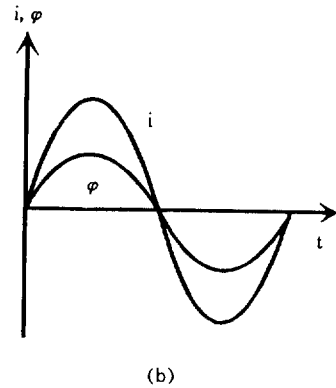
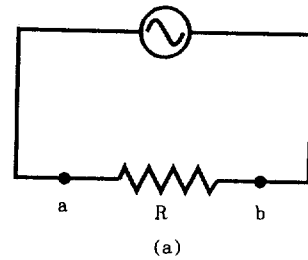


Fig. 2. (a) Resistance R connected across an AC source. (b) Graphs of instantaneous voltage and current vs. time t . (c) Rotor diagram ; current and voltage in phase(phasor diagram).

또는

$$\varphi[t] = \varphi_{max} e^{j\omega t} \quad (5)$$

로 주어진다. 여기서

$$e^{j\omega t} = \cos \omega t = j \sin \omega t \quad (6)$$

로 주어지고 이 식을 Euler's formula라 한다.

또한, 여기서 φ_{max} 는 주기적으로 변화하는 전위 중에서 $\pi/2$ 또는 $3\pi/2$ 일 때 가지는 최고값을 의미하며 ω 는 각진동수(angular frequency)로서 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 s^{-1} 의 단위를 가지는 진동수이다.

전위차, $\varphi_{ab}[t]$ 에 따른 순간전류값(instantaneous current)은

$$i[t] = \frac{\varphi_{ab}(t)}{R} = \frac{\varphi_{max}}{R} \sin \omega t = i_{max} \cdot \sin(\omega t) \quad (7)$$

또는

$$i[t] = i_{max} e^{j(\omega t - \theta)} \quad (8)$$

로 주어진다.

여기서 위상차, θ 는 0의 값을 나타내고, 또한 Fig. 2(b)과 (c)에서,

$$i_{max} = \frac{\varphi_{max}}{R} \quad (9)$$

임을 알 수 있다.

위의 (3)식과 비교해 보면, 전류의 값은 저항 R의 값에 따라 달라진다고 하지만, 전위가 올라갈 때, 전류도 올라가는 양상을 보여, 두 양이 같은 위상으로 sine wave function을 따른다는 것을 알 수 있다.

한편, Fig. 3(a)와 같이 순수한 정전용량 C를 갖는 축전기에 ac source를 연결하면, 축전기에 축적되는 순간적인 전하량 q 값은

$$q[t] = C \cdot \varphi_{ab}[t] = C \cdot \varphi_{max} \cdot \sin \omega t \quad (10)$$

로 주어진다.

여기서 C는 정전용량이며 그 단위는 faraday(=F)이다. 이 때, 교류에 흐르는 전류는 시

$$i(t) = i_{max} \sin(\omega t + \pi/2)$$

$$\varphi(t) = \varphi_{max} \sin \omega t$$

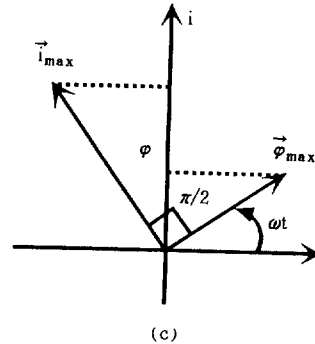
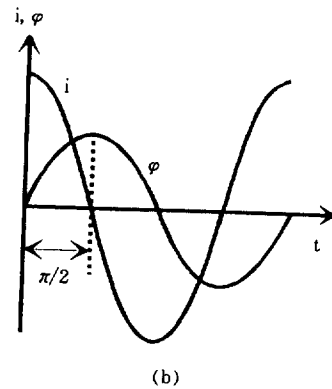
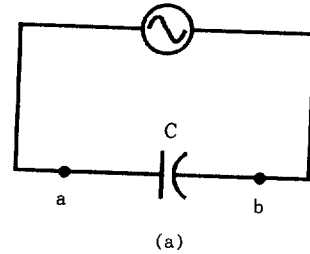


Fig. 3. (a) Capacitor C connected across an AC source. (b) Graphs of instantaneous voltage and current vs. time t. (c) Rotor diagram ; current leads voltage by 90°.

간에 따른 전하량의 변화이므로 순간적 전류값 i 는

$$i[t] = \frac{dq[t]}{dt} = \omega C \varphi_{max} \cos \omega t$$

$$= \omega C \varphi_{max} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

$$= i_{max} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \tag{11}$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 전류는 전위와 $\pi/2$ radian 만큼의 위상차를 가지고 있음을 알게 된다(out of phase). 이 점이 저항에 흐르는 전류와 크게 다르다. Fig. 3(b)에서 보면 전압과 전류는 모두 sine wave function으로 표시되고, 자세하게 분석하여 보면 i 는 φ 의 sine곡선을 t 축에 대하여 $-\frac{\pi}{2}$ 만큼 음의 방향으로 평행 이동한 곡선을 의미한다. Fig. 3(c)에서 보이는 phasor diagram은 시계 반대 방향으로 회전하기 때문에 i 는 φ 보다 $\frac{\pi}{2}$ radian 만큼 앞서 돌아가고 있다. 식 (11)에서 부터,

$$i_{max} = \frac{\varphi_{max}}{1/\omega C} \tag{12}$$

임을 알 수 있고, ohm의 법칙으로부터 식 (12)에서 저항 R 에 해당하는 양은,

$$X_c \equiv \frac{1}{\omega C} \tag{13}$$

가 됨을 알 수 있다. 여기서 X_c 를 교류회로에 축전기가 있을 때 저항역할을 하는 reactance이라 하고 저항의 단위와 같은 Ω 을 가진다. 각진동수 ω 가 높으면 높을수록, C 가 크면 클수록 X_c 는 작아진다.

교류 전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는 데에 지장을 받는다. 이는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고 그로 인해 역전류가 생성되기 때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 코일을 유전기(inductor)라고 하고 L 이라는 부호로 나타내며 그 단위는 henry이다. 순수한 self-inductance L 을 갖는 유전기가 Fig. 4(a)와 같이 ac source에 연결 되었을 때, inductor terminal(또는 ac source terminal) a와 b사이의 전위차는

$$i(t) = i_{max} \sin(\omega t - \pi/2)$$

$$\varphi(t) = \varphi_{max} \sin \omega t$$

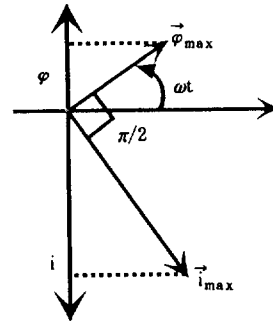
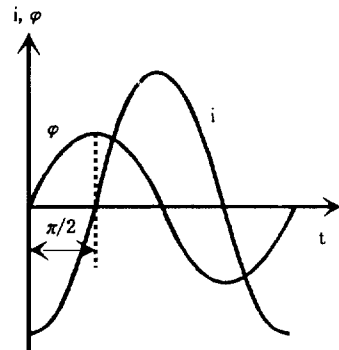
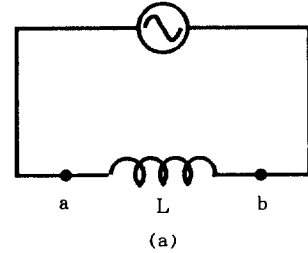


Fig. 4. (a) Inductance L connected across an AC source. (b) Graphs of instantaneous voltage and current vs. time t . (c) Rotor diagram ; current lags voltage by 90° .

$$L \frac{di}{dt} = \varphi_{max} \cdot \sin \omega t \tag{14}$$

여기서, $L \frac{di}{dt}$ 는 inductor terminals 사이의 전위 차이이고, $\varphi_{max} \cdot \sin \omega t$ 는 ac source terminal

사이의 전위차이다.

$$di = \frac{\varphi_{max}}{L} \sin \omega t dt \quad (15)$$

양변을 적분하면

$$i = -\frac{\varphi_{max}}{\omega L} \cos \omega t = +\frac{\varphi_{max}}{\omega L} \sin(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad (16)$$

이 된다. i 는 φ 곡선을 t 축에 대하여 $+\frac{\pi}{2}$ 만큼 (+) 방향으로 평행이동한 sine곡선을 의미한다(Fig. 4(b)). 이것을 phasor diagram(Fig. 4(c))으로 표시하면 전류는 전위보다 $-\frac{\pi}{2}$ 만큼 뒤늦게 가고 있음을 알 수 있다.

식 (16)에서 최대 전류값은 아래와 같다.

$$i_{max} = \frac{\varphi_{max}}{\omega L} \quad (17)$$

여기서 $X_L = \omega L$ 으로 주어지며 X_L 을 유전기의 reactance라하며 단위는 $[\Omega]$ 이 된다. X_L 은 ω 와 L 에 모두 비례하여 증가한다. 즉, reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance와 유전기로부터 생기는 inductive reactance가 있는데, capacitive reactance의 크기는 진동수 f 와 축전기의 크기에 반비례하고, inductive reactance는 그 반대로 작용하게 된다. 다시 말해서, 진동수가 아주 작은 경우엔 capacitive reactance가 교류 회로에 있어서 저항의 대부분을 차지하게 되고, 진동수가 큰 경우에는 축전기는 거의 저항의 역할을 하지 않고, 유전기가 저항의 역할을 하게 됨을 알 수 있다. 이를 Fig. 5에 나타내었다.

지금까지 기술한 내용을 요약하면, 저항에 연결된 교류원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐르는 전류는 전위보다 90° 앞서 진행하며, 유전기의 경우에는 90° 를 뒤져간다.

2.2.2 임피던스 결과의 도시 방법들

(1) Nyquist plot

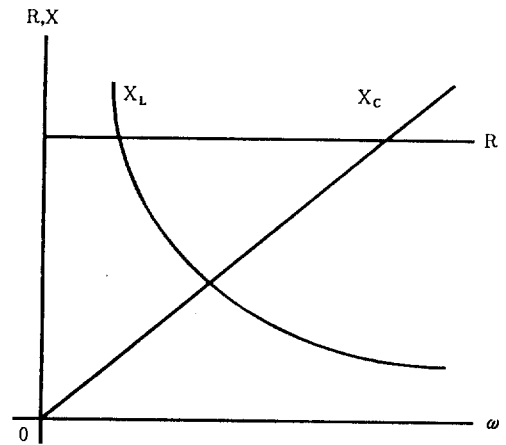


Fig. 5. Graphs of R , X_L , and X_C , as functions of frequency.

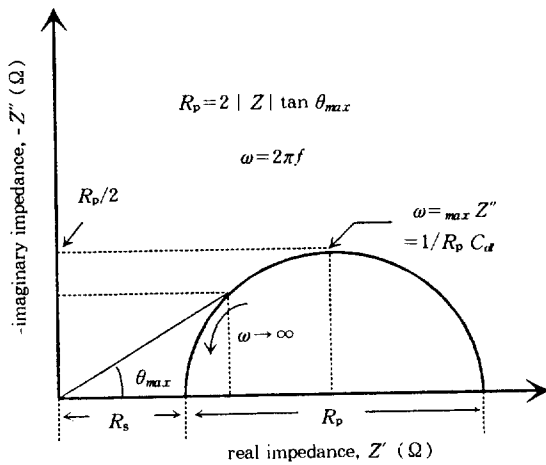
보통 임피던스의 진동수 의존성을 복소평면에 나타내면 매우 편리하다. 예를 들면 Z'' (imaginary impedance, 허수부분)를 y 축으로, Z' (real impedance, 실수부분)를 x 축으로 잡고 진동수를 parameter로 생각하여 복소평면 diagram을 그려 도시하는 방법을 Nyquist 도시법(complex-plane representation 또는 Argand diagram)이라고 부른다. 이 Nyquist 도시법의 장점은 전기 화학반응의 특징 $R_s(R_E)$: electrolyte resistance, $R_p(R_{ct})$: charge transfer resistance 및 C_{dl} : double layer capacitance을 한눈에 볼 수 있는데 있다. R_s 와 R_p 는 x 축의 절편만 읽으면 되므로 매우 쉽게 구할 수 있고, $Z''-Z'$ 의 그래프의 반원의 Z'' 값의 최고를 나타내는 진동수가 회로의 시간정수(time constant)의 역수인 $R_p \cdot C_{dl}$ 에 해당된다. 따라서

$$\tau = R_p \cdot C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f} \quad (18)$$

을 얻게 되고, 이로부터 C_{dl} 을 얻을 수 있다.

(2) Bode plot

이 방법은 두가지로 나누어 지는데, 이 중 하나는 $\log |Z|$ 를 $\log(\omega)$ 에 대해 도시하는 방법이고, 다른 방법은 두 벡터간의 위상각, 즉 φ 를



High Frequency : $Z'' \rightarrow 0, Z' \rightarrow R_s$
 Low Frequency : $Z'' \rightarrow 0, Z' \rightarrow R_s + R_p$

Fig. 6. Nyquist plot for a simple electrochemical system.

$\log(\omega)$ 에 대하여 도시하는 방법이다. 이 두 방법은 Fig. 7에 도시되어 있다.

Fig. 7에 도시된 방법의 해석은 다음과 같이 할 수 있다. 주파수가 낮을 때는 $\log |Z|$ 의 값은 $\log(R_s + R_p)$ 이며 주파수가 아주 높을 때는 $\log(R_s)$ 임을 쉽게 알 수 있다. 한편, ϕ 를 $\log(\omega)$ 에 대해서 도시하면 ϕ 의 최대치를 통과하게 되는데 이 때의 진동수 ω_{max} 는 다음식으로 나타낼 수 있다⁶⁾.

$$\omega_{max} = \frac{1}{R_p C_{dl}} \left[1 + \frac{R_p}{R_s} \right]^{1/2} \quad (19)$$

이로부터도 C_{dl} 을 쉽게 구할 수 있다.

이렇게 두가지 방법을 함께 사용하는 이유는 어느 한 방법만 사용하면 될 때도 있지만 때로는 한 가지 방법이 명확한 답을 제시하지 못할 경우가 많기 때문이다. 이를테면, Nyquist plot을 얻을 경우 잘 정의된 반원이 얻어지지 않는 경우가 많으며 그럴 때에는 Bode plot을 이용하면 좀 더 문제를 쉽게 볼 수 있다.

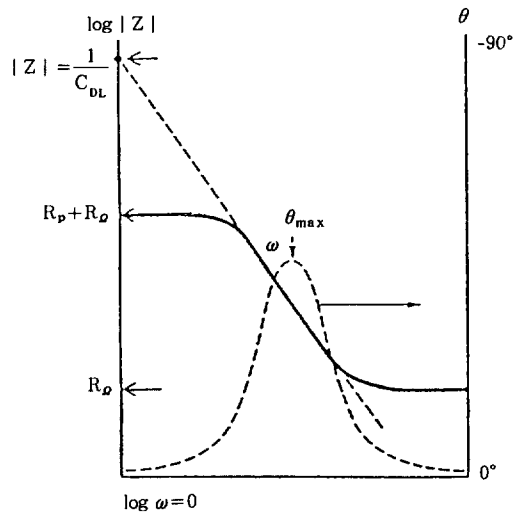


Fig. 7. Bode plot for a simple electrochemical system.

2.2.3 임피던스 diagram 해석 : 기본적인 등가회로의 해석

실질적으로 전해조 내에서 임피던스를 측정하였을 때에 그 결과를 어떻게 해석 하느냐를 설명하기 전에 간단한 전기회로가 있을 때에 어떤 임피던스 측정 결과를 얻을 것인가를 먼저 생각해 보고, 그 후에 전해 반응의 등가 회로를 설명하고자 한다. 임피던스 측정을 위해서는 항상 교류 전원을 가한 다음 측정을 시작한다.

모든 경우에 그렇지 않지만 흔히 임피던스 diagram을 해석할 때 R 과 C 의 직렬연결로 이루어져 있는 아주 간단한 등가회로를 사용한다⁷⁾. 예를 들면 교체 전해질에 연결된 blocking electrode가 전체 임피던스에 대한 capacitance의 기여분을 준다고 생각할 수 있다(RC 직렬연결). 이에 대하여 reversible electrode의 경우 RC 병렬연결에 해당된다.

실제적인 경우는 단순한 등가회로보다 복잡하게 구성되어 있다. 이에 대해서 참고문헌에 명시된 본 연구실의 많은 논문을 참고하기 바란다^{8~11)}.

교류임피던스를 측정하려면 우선 어떤 electrochemical cell(전극/전해질)에 교류전압 $\phi(t)$ 를 f

의 함수로 인가하는 동안에 이 cell을 통하여 흐르는 전류 $i[t]$ 를 결정하는 일이다. 이는 식 (5)와 (8)로 부터 각각,

$$\varphi[t] = \varphi_{max} e^{j\omega t} \quad (5)$$

$$i[t] = i_{max} e^{j(\omega t - \theta)} \quad (8)$$

임을 알 수 있었다.

이에 대하여, 교류회로에서 임피던스 $Z(\omega)$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\varphi_{max} = i_{max} \cdot |Z| \quad (20)$$

$$\varphi[t] = i[t] \cdot \vec{Z} : \text{Ohm's law in a complex form (impedance)} \quad (21)$$

일반적으로 Z 는 ω 의 함수이지만 φ_{max} 에 무관하다. 이런 경우를 선형회로(linear circuit)이라고 하고, 보통 임피던스를 측정할 때 매우 작은 범위의 전압진폭($\pm 5\text{mV}$)을 oscillation시켜 주기 때문에 그러한 전기화학계는 선형성질을 나타낸다고 볼 수 있다. 그렇지 않으면 비선형성질(nonlinear response)을 나타내는데 이 경우 매우 복잡한 전류-전압 관계를 나타낸다.

한편, 임피던스의 역수, $\vec{Y} = \frac{1}{\vec{Z}}$ 를 complex conductance 또는 admittance라 정의하고, ohm법칙을 \vec{Y} 로 표시하면,

$$\vec{Y}\varphi[t] = i[t] : \text{Ohm's law in a complex form (admittance)} \quad (22)$$

\vec{Z} 와 \vec{Y} 는 rotating vector 양이므로 복소평면에 표시할 수 있다. 보통 \vec{Z} 를 \vec{Y} 로 바꾸어 표시해야 할 때가 많다. 반대의 경우도 ($\vec{Y} \rightarrow \vec{Z}$)가 필요한 경우도 있다.

식 (5), (8), (21)로부터

$$\vec{Z} = |\vec{Z}| e^{j\theta} \quad (23)$$

이 성립된다. 그리고, $\vec{Y} \cdot \vec{Z} = 1$ 의 관계가 성립되므로,

$$\vec{Y} = \vec{Z}^{-1} = |\vec{Z}|^{-1} e^{-j\theta} \quad (24)$$

이다. Unit circle에서 $\vec{\varphi}_{max}$ 와 \vec{i}_{max} 의 phase angle이 θ 이고 ($\theta > 0$ 이면 \vec{i}_{max} 가 $\vec{\varphi}_{max}$ 보다 θ 만큼 뒤늦게 가고 있다.), \vec{Y} 는 negative phase angle, $-\theta$ 를 가지며 \vec{Z} 에 대하여 phase angle, $-\theta$ 를 가지며, $|\vec{Y}|$ 의 절대치는 $|\vec{Z}|$ 의 절대치의 역수와 같고, 각 값들 간의 위상차는 Fig. 8에 나타내었다.

\vec{Z} 는 다음과 같이 복소수로 표시된다.

$$\vec{Z} = a + bj \quad (25)$$

여기서 $j = \sqrt{-1}$ 을 의미하고 복소수의 허수부 단위이다.

$$\vec{Y} = \frac{1}{a + bj} = \frac{a}{a^2 + b^2} - \frac{b}{a^2 + b^2} j \quad (26)$$

직렬연결시 전체임피던스 \vec{Z}_{ser} 는

$$\vec{Z}_{ser} = \sum_i \vec{Z}_i \quad (27)$$

병렬연결시 전체임피던스 \vec{Z}_{par} 는

$$\vec{Z}_{par}^{-1} = \sum_i \vec{Z}_i^{-1} \quad (28)$$

몇 개의 admittance의 병렬연결에 대한 전체 admittance \vec{Y}_i 는 식 (28)에 의하여 $\vec{Z}_i^{-1} = \vec{Y}_i$ 이므로

$$\vec{Y}_{par} = \sum_i \vec{Y}_i \quad (29)$$

이 성립된다.

교류회로에 포함되어 있는 저항, 축전기 그리

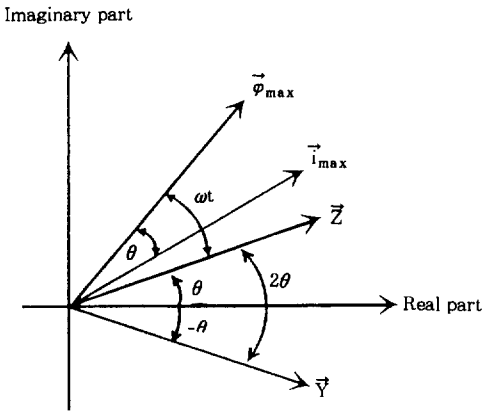
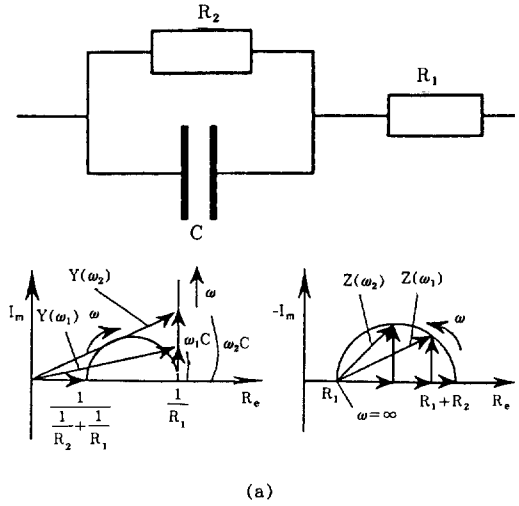


Fig. 8. Relationship between \vec{Z} and \vec{Y} representations in the complex plane.



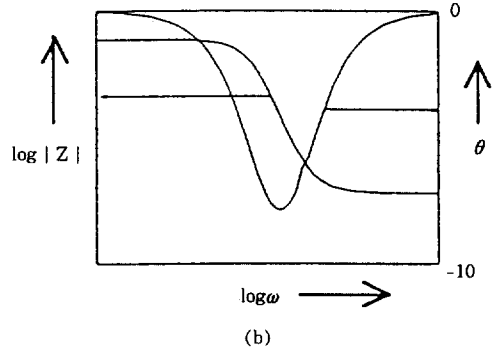
(a)

고 유전기의 임피던스 값은,

$$\vec{Z}_R = R \tag{30}$$

$$\vec{Z}_C = -\frac{j}{\omega C} = -\frac{1}{j\omega C} \tag{31}$$

$$\vec{Z}_i = j\omega L \tag{32}$$



(b)

R_1 : Solution Resistance, R_2 : Charge Transfer Resistance
 C : Double Layer Capacitance

Fig. 9. Electrochemical impedance spectroscopy schematically representing (a) Nyquist plots or Argand diagrams of the impedance and the admittance, respectively, (b) Bode plot for simple Randles' circuit.

로 나타낼 수 있다. 그런데 self-inductance 성분을 고려하면 임피던스 해석이 몹시 복잡해지므로 여기서 식 (32)는 고려하지 않고, 간단한 예로 Fig. 9에 보인 회로(R_2 과 C 를 병렬로 연결해 놓은 다음 이들을 원래에 있던 R_1 에 연결)에 대한 복소평면에서의 임피던스 표시를 고찰해보겠다(Randle's circuit).

저항 두 개가 병렬로 연결되었을 때에 admittance, 즉 저항의 역수의 합으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 취해서 총 저항의 양을 구한다. Fig. 9에 나타난 두 임피던스 성분 즉 저항 R_2 와 축전기 C 로부터 유래하는 admittance의 합은 식 (30)과 (31)로부터,

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_2} + j\omega C \tag{33}$$

이 되는데 이를 $Z(\omega)$ 에 대하여 풀 다음 이들과

직렬로 연결된 R_1 와 합쳐서 정리하면

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_1 + \frac{R_2(1 - j\omega C R_2)}{(1 + j\omega C R_2)(1 - j\omega C R_2)} \\ &= R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 R_2^2 C^2} - \frac{j\omega R_2^2 C}{1 + \omega^2 R_2^2 C^2} \end{aligned} \tag{34}$$

를 얻게 된다. $\vec{Z}_i^{-1} = \vec{Y}_i$ 이므로,

$$\begin{aligned}\bar{Y} &= \left[R_1 + \left(\frac{1}{R_2} + wC_j \right)^{-1} \right]^{-1} \\ &= \left[R_1 + \frac{R_2}{1 + wRC_j} \right]^{-1}\end{aligned}\quad (35)$$

위 식을 좀더 정리하면 다음과 같이 복잡한 꼴로 표시된다.

$$\begin{aligned}\bar{Y} &= \frac{(R_1 + R_2) + w^2 R_2^2 C^2 R_1}{(R_1 + R_2)^2 + w^2 R_2^2 C^2 R_1^2} \\ &+ \frac{w R_2^2 C}{(R_1 + R_2)^2 + w^2 R_2^2 C^2 R_1^2} j\end{aligned}\quad (36)$$

\bar{Z}_{total} 과 \bar{Y}_{total} 을 복소수 평면에 표시하면 Fig. 9(a)와 같다. \bar{Z}_{total} diagram은 음의 허수부분을 올라가는 축으로 잡았다.

2.2.4 실제 전기화학계에서 전극 임피던스

(1) 전기화학전지의 임피던스에 미치는 mass transport의 영향 : Warburg-impedance

이제, 실제로 전해질 내에서의 임피던스를 측정시 그 결과를 해석하기 위해, 본 단원의 앞부분에서 언급한 바와 같이 계에서 일어나는 반응에 대한 두가지 limiting case 중에서 전체 전극 반응을 확산이 지배하는 경우(diffusion-controlled electrode reaction : slow diffusion with fast charge transfer)를 설명하겠다.

외부로 부터 전위요동을 주면 전극표면에 농도요동이 나타난다. 비슷하게 전류요동을 주면 그에 따라 전극표면에 flux의 요동이 나타난다. Diffusion(mass transport)-controlled reaction의 경우 농도요동은 Fig. 10에서 나타낸어진 것과 같이 damped(attenuated wave)의 형태 $\Delta c(x, t)$ 로 전해질 내부를 전파하게 된다.

확산속도가 유한해야 하므로 농도변화 $\Delta c(x, t)$ 는 전극에 흐르는 교류 $i(t)$ 에 대하여 시간적으로 뒤늦게 돌아가는 phasor로 표시된다. 즉, $\Delta c(x, t)$ 는 $i(t)$ 에 대하여 phase shift를 나타낸다.

간단한 redox reaction의 예를 들어 위의 관계를 수학적으로 취급하겠다.



여기서 S_{ox} 는 oxidized species이고, S_{red} 는 reduced species를 나타낸다. 즉, 이 경우 C_{ox} 와 C_{red} 에 대하여 Fick의 제2법칙이 만족되어야 한다¹²⁾.

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} &= D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C_{red}}{\partial t} &= D_{red} \frac{\partial^2 C_{red}}{\partial x^2}\end{aligned}\quad (38)$$

경계조건으로서 어떤 경우에도

$$i = -zFD_{ox} \left. \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = +zFD_{red} \left. \frac{\partial C_{red}}{\partial x} \right|_{x=0}\quad (39)$$

가 성립된다. 이밖에도 초기조건으로서 반응 이전에 S_{red} 가 전해질 용액에 존재하지 않기 때문에

$$\left. \begin{aligned}t=0, x \geq 0, C_{ox} &= C_{ox}^0 \\ t \geq 0, x \rightarrow \infty, C_{ox} &= C_{ox}^0\end{aligned} \right\}\quad (40)$$

과

$$\left. \begin{aligned}t=0, x \geq 0, C_{red} &= 0 \\ t \geq 0, x \rightarrow \infty, C_{red} &= 0\end{aligned} \right\}\quad (41)$$

의 가정이 성립된다.

Diffusion-controlled reaction의 경우 추가적으로 Butler-Volmer equation이 concentration-dependent form으로 다음과 같이 성립되어야 한다⁵⁾.

$$\begin{aligned}i(\eta) &= i_0 \left\{ \frac{C_{red}^s}{C_{red}^0} \exp \left[\frac{azF}{Rt} \eta \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{C_{ox}^s}{C_{ox}^0} \exp \left[\frac{(1-a)ZF}{RT} \eta \right] \right\}\end{aligned}\quad (42)$$

여기서 C_{red}^s 은 S_{red} 의 표면농도이다.

문제를 간단하게 하기 위하여 거의 평형상태(준평형)에 있다고 생각한다. 즉,

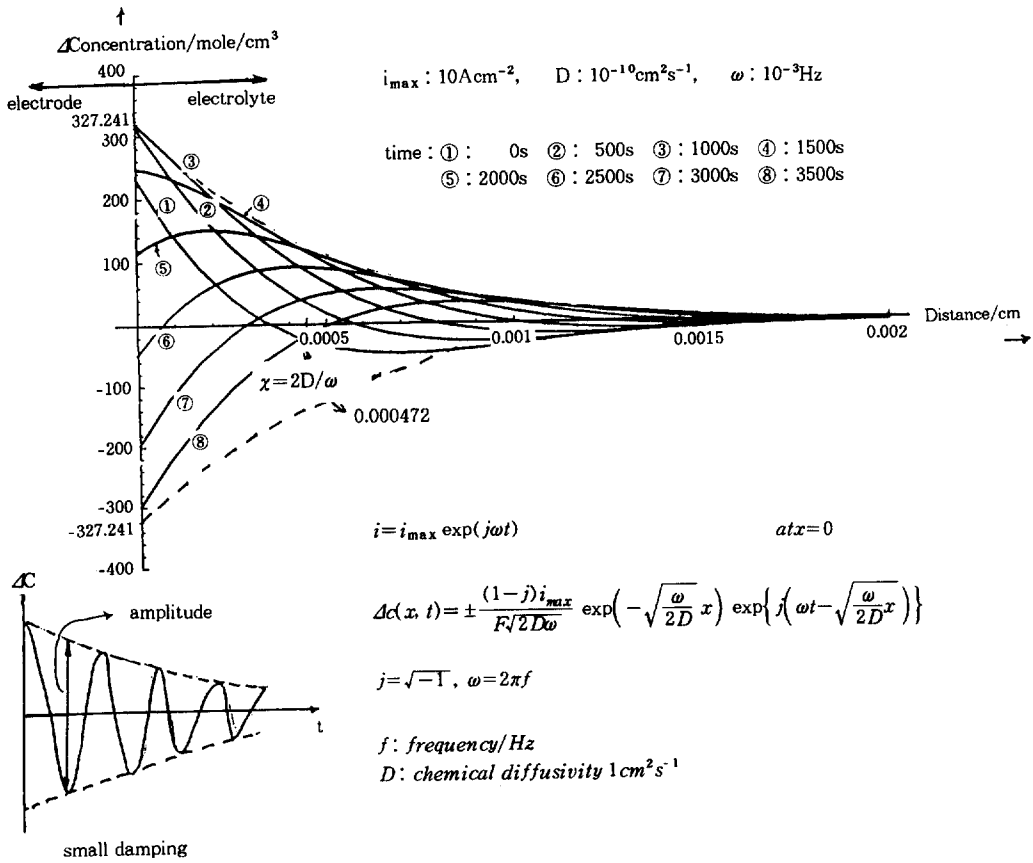


Fig. 10. $\Delta c(x, t)$ as a function of x and t at current oscillation $i = i_{max} e^{j\omega t}$ and diffusion-controlled reaction.

$$\eta \ll \frac{RT}{ZF} \quad (43)$$

$$i(\eta) = i_o \left\{ \frac{ZF}{RT} \eta + \frac{\Delta C_{red}^s}{C_{red}^*} - \frac{\Delta C_{ox}^s}{C_{ox}^*} \right\} \quad (44)'$$

식 (43)은 식 (2) ($\Delta\phi = \Delta\phi_{max} \sin \omega t$)로부터 $\Delta\phi = \eta$ 이고 equilibrium potential(또는 corrosion potential at $i_{tot}=0$)로부터 작은 amplitude $\Delta\phi_{max}$ 을 갖는 교류전원을 의미한다. 이런 경우 농도 의존 형태의 Butler-Volmer equation이 다음과 같이 간단히 표시된다(만약에 $C_{ox}^* = C_{red}^*$ 이고, $\alpha = \frac{1}{2}$ 이 된다면).

식 (44)'의 의미를 살펴보면, 매우 작은 polarization η 에 따라 전극표면에 생기는 농도요동 ΔC^s 는 η 에 따라 전극에 흐르는 전류 $i(\eta)$ 에 비례한다는 것을 알 수 있다. 즉,

$$\frac{\Delta C_{red}^s}{C_{red}^*} = -g_i; \quad \frac{\Delta C_{ox}^s}{C_{ox}^*} = h_i \quad (45)$$

$$i(\eta) = i_o \left\{ \frac{ZF}{RT} \eta + \frac{C_{red}^* - C_{red}^s}{C_{red}^*} - \frac{C_{ox}^* - C_{ox}^s}{C_{ox}^*} \right\} \quad (44)$$

여기서, g 와 h 는 비례상수이다. 식 (45)를 (44)'에 대입하면,

(44)' 식은

또는 간단한 형태

$$i = i_o \left(\frac{ZF}{RT} \eta - gi - hi \right) \quad (46)$$

이 되고, (46)식을 η 에 대하여 풀면

$$\eta = \frac{RT}{ZF} \left(\frac{1}{i_o} + g + h \right) i \quad (47)$$

이 되며, current-potential curve(polarization curve)의 기울기는

$$\frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{ZF i_o} + \frac{RT}{ZF} (g + h) \quad (48)$$

으로 주어진다. 여기서, 우변의 각항들은 각각 R_{ct} (charge transfer resistance), R_k (concentration resistance)이다. R_k 는 diffusion layer를 통한 transport retardation(impediment)에 해당된다.

직류의 경우, $\Delta C(x, t) \propto i$ 이고, 교류의 경우 $i = i_{max} e^{j\omega t}$ 에 대하여 상대적인 농도변화 $\Delta C(x, t)$ 는 위상이 변화되면서 전해질 내부로 감소는 wave의 형태로 전파하므로, 전극표면과 전해질 내부에서 적용되는 농도변화의 식은 표면에서의 농도변화의 식 (45)와 유사하게,

$$\frac{\Delta C_{red}(x, t)}{C_{red}^*} = -gi; \quad \frac{\Delta C_{ox}(x, t)}{C_{ox}^*} = hi \quad (49)$$

으로 주어지고 R_k 는 complex Number(Warburg impedance)가 된다^{4,13}).

우선 R-C 직렬로된 간단한 등가회로를 생각하면 전체 임피던스는

$$\bar{Z} = R + \frac{1}{\omega C_j} \quad (50)$$

로 주어진다. 여기서 우변의 첫째항 R은 frequency independent term이고, 둘째항 $\frac{1}{\omega C_j}$ 는 frequency dependent term이다.

미분방정식 (38)을 ΔC_{red} 과 ΔC_{ox} (한개의 변

수 ΔC 로 간주하면)에 대하여 표시하면

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} \quad (51)$$

이고, 이를 초기조건과 경계조건으로서 (39), (40), (41) 대신에

$$\begin{aligned} t \geq 0, x=0, \frac{\partial \Delta C}{\partial x} &= \pm \frac{1}{zFD} i \\ &(+ \text{for } \Delta C_{red}; - \text{for } \Delta C_{ox}) \\ t \geq 0, x \rightarrow \infty, \Delta C &= 0 \quad \text{즉 } C = C^* \end{aligned} \quad (52)$$

을 가정하고, $i(t) = i_{max} e^{j\omega t}$ 식을 고려하여 (51)식을 풀면, 해는 x 와 i 의 복소수함수로 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \Delta C(x, t) &= \pm \frac{(1-j)i_{max}}{zF\sqrt{2D\omega}} \left\{ \exp\left[-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right] \cdot \right. \\ &\quad \left. \exp j\left[\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right] \right\} \end{aligned} \quad (53)$$

위의 (53)식을 x 와 i 에 대하여 도시하면 Fig. 10과 같다.

Fig. 10에서, $i_{max} = 10 A/cm^2$, $D = 10^{-10} cm^2/s$, $\omega = 10^3 Hz$ 일 때 최대 농도 oscillation amplitude ($\pm 324.241 mol/cm^3$)의 $\frac{1}{e}$ 배의 amplitude를 갖는데 필요한 거리는 $x = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = 4.4 \times 10^{-4} cm$ 가 된다. 위 (53)식의 첫번째 지수함수는 x 가 증가함에 따라 amplitude가 감소함을 뜻한다. 즉, $x = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$ 에서 최대 amplitude의 $\frac{1}{e}$ 만큼 감소하게 된다. 그리고, 두번째 지수함수는 주기적 농도요동, $\left(\sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right) \right)$ 및 current phasor i 에 대한 위상차, $\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x$ 를 뜻한다. 위상차(θ)는 x 가 증가함에 따라 커진다. $x=0$ (표면)일 때 θ 는 0이 된다.

(53)식으로 부터 $x=0$ 에서

$$\Delta C(t) = \pm \frac{(1-j)i_{max}}{zF\sqrt{2Dw}} \exp(jwt) \\ = \pm \frac{(1-j)}{zF\sqrt{2Dw}} i \quad (54)$$

이 되고, 위 식은 실수부분과 허수부분의 크기가 같음을 의미하고, ΔC 와 i 사이의 위상차가 45° 임을 의미한다. 즉,

$$\tan \theta = \frac{|i_m|}{Re} = 1 \quad (55)$$

식 (45)와 (54)로 부터

$$g = h \frac{(1-j)}{C_o z F \sqrt{2Dw}} \quad (56)$$

을 얻는다. 그리고 Warburg impedance $\vec{Z}_k(\vec{R}_k)$ 는 (48)식 우변의 둘째항에 의하여

$$\vec{Z}_k = \frac{RT}{z^2 F^2 C} \frac{(1-j)}{\sqrt{2w}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{ox}}} \right) \quad (57)$$

이 되고, $D_{ox} = D_{red}$ 의 경우 (57)식을 실수부분 (R_e)과 허수부분 (I_m)으로 나누면,

$$\vec{Z}_k = R_e + I_m = \frac{2RT}{z^2 F^2 C} \frac{1}{\sqrt{2wD}} - \frac{2RT}{z^2 F^2 C} \frac{j}{\sqrt{2wD}} \quad (58)$$

(58)식은 (50)식과 유사하다. ($-j = \frac{1}{j}$), 두 식을 비교해 보면,

$$R_k[w] = R_e \text{이고, } C_k[w] = \frac{z^2 F^2 C \sqrt{2D}}{RT \sqrt{w}} \text{이다.}$$

식 (58)으로부터 Warburg impedance의 실수와 허수부분 두 저항의 크기가 똑같고 $w \rightarrow \infty$ 이면 모두 0이 된다. 내용적으로 보아 $w \rightarrow \infty$ 라는 것은 전극표면이나 전해질 내부에서 반응의 방

향(산화 및 환원)이 매우 빨리 바뀌어지므로 농도 변화가 나타나지 않는다는 뜻이다. 즉, 확산분극(diffusion polarization)이 사라진다는 말이다. 순수한 속도제어 전하교환 분극(kinetic-controlled charge transfer polarization) 즉 charge transfer resistance는 확산분극과는 반대로 frequency-independent하다. 식 (48)의 우변의 첫째항인 R_{ct} (charge transfer resistance)는 순수한 ohmic 저항이고 따라서 R_{ct} 와 i_0 (exchange current density; corrosion rate)는 교류측정법으로 결정된다.

(2) 전기화학전지의 임피던스에 미치는 charge transfer의 영향: Charge transfer resistance 두번째 extreme limiting case로서 전체 전극반응을 계면에서의 전하교환반응이 지배하는 경우 즉, charge transfer-controlled reaction을 고려하자. 실제 전기화학계를 나타낸 Fig. 11의 등가회로 중에서 mass transport-controlled Warburg impedance term을 제거하면 된다. 즉, double layer capacitance C_{dl} 과 순수한 ohmic frequency-independent charge transfer resistance R_{ct} 와의 병렬연결로 되어있다. 병렬연결 부분의 임피던스를 \vec{Z}_{par} 이라하면,

$$\vec{Z}_{total} = R_E + \vec{Z}_{par} \quad (59)$$

이고, 여기서 R_E 는 electrolyte resistance이다.

$$\frac{1}{\vec{Z}_{par}} = \frac{1}{R_{ct}} + wC_{dl}j \\ = \frac{1 + wC_{dl}R_{ct}j}{R_{ct}} \quad (60)$$

식 (26)와 같이 우변을 변형하면,

$$\vec{Z}_{par} = \frac{R_{ct} - wR_{ct}^2 C_{dl}j}{1 + w^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (61)$$

$$\therefore \vec{Z}_{total} = R_E + \frac{R_{ct} - wR_{ct}^2 C_{dl}j}{1 + w^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (62)$$

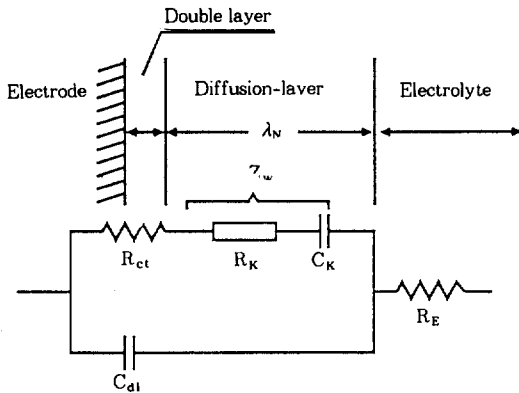


Fig. 11. Equivalent circuit representing the electrode /electrolyte : R_E , electrolyte resistance; R_{ct} , charge transfer resistance; Z_w , Warburg impedance; C_{dl} , double layer capacitance.

여기서 $R_e = R_E + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}$,
 $|I_m| = \frac{\omega R_{ct} C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}$ 이다.

극한의 경우를 고려하면 $\omega \rightarrow 0$ 일 때, $R_e = R_E + R_{ct}$ 과 $|I_m| = 0$ 이고, $\omega \rightarrow \infty$ 인 경우는 $R_e = R_E$ 과 $|I_m| = 0$ 이며, $\omega = \frac{1}{R_{ct} C_{dl}}$ 일 때는 $R_e = R_E + \frac{R_{ct}}{2}$ 과 $|I_m| = \frac{R_{ct}}{2}$ 이다.

허수부분을 실수부분에 대하여 각진동수를 parameter로 정하고 도시하면 Fig. 12와 같은(이와같은 평면을 복소평면이라 한다.) "Nyquist plot"을 얻는다. 이때 (-)허수부분을 올라가는 軸으로 잡는다.

(3) 임피던스 측정 방법들

실제 전극/전해질 계면은 Fig. 11과 같은 복잡한 등가회로로 이루어져 있다. 이와 같이 복잡한 phase boundary impedance는 오늘날 전자식 자동측정기로 쉽게 측정 및 분석할 수 있다. 임피던스의 측정은 근본적으로 저항의 측정과 같으므로 교류회로에서 저항을 측정하는 방법이 모두 사용할 수 있다. 만일 직류를 사용하면 이중층을 충전할 뿐 측정이 불가능하기 때문이

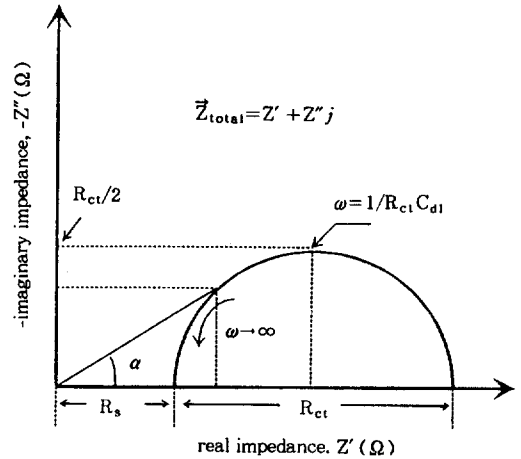


Fig. 12. Nyquist plot of the impedance for charge transfer-controlled electrode reaction.

다. 조심해야할 부분은 직류를 전해조에 사용하는 경우에는 전해가 일어나기 때문에 아주 미소한 교류파를 사용해야 한다. 잘 알려진 ac bridge 방법이나, oscilloscope로 부터 위상차와 전체 임피던스를 구하는 방법은 정확도 및 정밀도가 낮고, 교류의 주파수가 낮으면 사용할 수 없다. 현재는 Phase Sensitive Direction법, Fast Fourier Transform방법 및 Frequency Response Analyzer방법등이 널리 사용되고 있다.

i) Phase Sensitive Direction법

Lock-in amplifier를 사용하는 phase sensitive detection법은 noise속에 섞여있는 약하고 주기적인 신호를 잡아내려 할 때에 널리 사용된다¹⁴⁾. 이 방법에서는 전기화학계에 조그만 교류신호를 걸어줌과 동시에 이 신호를 lock-in amplifier의 reference channel에 연결하고 측정계에서 나오는 신호를 signal channel에 연결함으로써 측정을 시작한다. 이 두 신호간의 위상차를 $\Delta\phi$ 및 $\pi/2 + \Delta\phi$ 와 연속적으로 비교하는 소위 phase sensitive detection법을 사용하여 위상차를 측정하고 동시에 측정되는 전류의 값을 전위로 나누어 임피던스를 계산한 다음 이 값을 벡터 분해함으로써 각 성분을 계산해낸다.

이 방법은 간단하고 측정속도가 빠른 장점이

있지만, 교류의 주파수가 1Hz 보다 낮은 영역에서는 사용하기 곤란하다.

ii) Fast Fourier Transform 방법

최근에 도입된 방법으로 전산기를 사용하여 발생한 신호를 작업전극에 가해줌으로써 임피던스를 측정하는 방법이다¹⁵⁾. 가해주는 교류신호가 하나의 진동수가 아니라, 기초 진동수의 정수배가 되는 20여가지의 다른 진동수의 교류를 함께 섞어서 이에 해당하는 혼합파를 진동수의 영역의 신호로 발생시켜서 섭동신호(perturbational signal)로 사용한다. 이렇게 얻어진 spectrum들을 역변환(inverse Fourier Transform)시킴으로써 시간영역의 전류와 전위가 얻어지고 이로부터 impedance를 계산한다. 위에서 전위신호를 교류라고 했지만 이는 sine wave에 한정하는 것뿐만 아니라, square wave pulse¹⁶⁾, pseudo random white noise 등 수식으로 표현할 수 있는 함수면 사용할 수 있다.

이 방법의 장점은 진동수를 여러개 섞어서 측정하므로 측정시간이 단축되지만, 방법 자체가 noise를 사용하는 방법이므로 얻어지는 데이터의 scattering이 심하다.

iii) Frequency Response Analyzer 방법^{17,18)}

전해조에 섭동신호(perturbational signal)를 가해서 얻어지는 전류신호는 본래의 신호와 위상도 다를 뿐만 아니라 전체의 임피던스의 크기에 따라 전류도 다르다. 이 신호를 위상이 같은 신호와 90°만큼의 위상차가 나는 신호로 나누는 방법으로는 두 개의 표준신호인 sine 함수 및 cosine 함수와의 상관(correlation)함수를 얻는 방법이 있다.

위 방법은 실제로 적분시간이 매우 길어야만 noise를 제거할 수 있지만, 적분시간을 한없이 길게 할 수는 없으며 noise의 bandwidth는 중심 진동수의 몇주기만큼 적분하는나에 반비례함을 보일 수 있다. 높은 진동수를 사용해서 측정할 때에는 전산력이 매우 높아야 함은 물론이지만, 낮은 진동수 영역에서는 전산기를 이용해서 쉽

게 측정할 수 있다. 이 방법을 사용하는 경우 100주기 동안 적분을 해서 측정한다고 해도 1Hz 이상의 고주파 영역에서는 그 측정시간이 짧다. 이 방법을 사용하는 대표적인 상품은 얼마 전까지 Solartron으로 알려졌다가 최근 이름을 바꾼 Schlumberger 1286 FRA(Frequency Response Analyzer) 등이 있고, 이들 계기들은 대부분 IEEE-488 GPIB(General Purpose Interface Bus)에 의해 전산기에 연결되어 있다. Frequency Response Analyzer 방법은 다른 여타의 방법보다 가장 시간이 적게 걸리고, 적은 noise가 기록되는 것으로 알려져 있으며, 비교적 쉽게 프로그램할 수 있다.

3. 실제 부식현상에의 임피던스 이용

3.1 부식 반응

임피던스 측정을 통해서 다른 실험방법에 비해 비교적 쉽게 할 수 있는 실험중의 하나가 부식율의 측정과 부식기구를 밝히는 일이라 하겠다. 부식율의 측정은 어려운 실험이라고 할 수는 없겠지만 긴 시간이 걸리는 게 단점이라고 할 수 있다. 임피던스 측정을 하면 비교적 쉽게 짧은 시간 안에 부식율을 측정할 수 있다.

수용액 속에서의 부식반응은 전기화학반응이라고 알려져 있다. 따라서 부식율을 측정하기 위해서는 전기화학적 방법이 사용되어 왔다. 부식율은

$$x = \frac{dW}{dt} = \frac{MI_a}{zF} \quad (63)$$

로 나타내는데 여기서 물론 dW 는 금속이 dt 시간 동안에 손실한 무게이며, M 은 그 금속의 원자량, z 는 부식반응에 연관된 전자수, 그리고 I_a 는 부식반응이 일어나는 동안에 흐르는 anodic 전류이다. 따라서 부식율의 측정은 일정한 전위에서 흐르는 anodic 전류를 측정하여 계산할 수 있다¹⁹⁾. 그러나 이 방법에는 직류를 사용하며,

이는 매우 부정확한 전하전이의 특성을 제공할 수 있다. 전기화학계에 흐르는 전류는

$$I = I_a + I_c \quad (64)$$

이며, 여기서 I_c 는 cathodic 전류임을 우리는 잘 알고 있다.

anodic 전류 I_a 는 상대전극에 같은 크기의 cathodic 전류를 흐르도록 함으로써 시험전극에서 측정할 수 있다. 그러나 부식반응이 자연적으로 일어나는 경우에는 밖으로 흐르는 전류가 없기 때문에 측정할 수 없다. 이와 같은 경우에는 임피던스 측정방법외에는 다른 방법이 없다. 이를 임피던스 측정의 측면으로 보기 위해서 식 (64)의 양변을 ΔE 로 나누면

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{1}{R_p} = \frac{\Delta I_a}{\Delta E} + \frac{\Delta I_c}{\Delta E} \quad (65)$$

이 됨으로 결국 문제는 R_p 를 구하는 문제로 귀착된다. R_p 는 임피던스 측정으로 부터 쉽게 구할 수 있음을 여러번 언급해 왔다. 그럼 R_p 가 어떻게 부식전류와 연결되는가를 잠시 살펴보겠다. 이를 위해서 Tafel 방정식 (식 42)을 anodic 및 cathodic 전류에 대해 각기 다르게 나타내면

$$\log I_c = \log I_0 - \frac{2.303anF}{R} \cdot E = \log I_0 - b_c \cdot E \quad (66)$$

및

$$\log I_a = \log I_0 + \frac{2.303anF}{R} \cdot E = \log I_0 + b_a \cdot E \quad (67)$$

이 되고, 이로부터 I_a 와 I_c 의 표현을 구한 다음 이들을 식 (65)에 대입한 뒤 적당히 정리하면

$$\frac{1}{R_p} = 2.303 \left[\frac{I_a}{b_a} + \frac{I_c}{b_c} \right] \quad (68)$$

이 됨을 알 수 있는데 여기서 b_a 와 b_c 는 각기

위 Tafel 식 (66)과 (67)의 기울기들이다. 이미 지적한 바와 같이 자연부식시에는 전체의 전류는 흐르지 않으므로 anodic 및 cathodic 전류가 같고 이들이 바로 부식전류에 해당한다. $I_a = I_c = I_{corr}$ 이 되며, 부식전류 R_p 와의 관계는

$$I_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2303 \cdot R_p (b_a + b_c)} \quad (69)$$

이 됨을 알 수 있다. 이렇게 얻은 전류와 식 (68)로 부터 부식율의 계산이 가능하다.

3.2 실제 응용에

3.2.1 0.5 M NaCl 용액내 304 스테인레스 강의 공식(pitting) 연구²⁰⁾

이 연구는 0.5 M NaCl 용액 내 304 스테인레스 강의 공식부식을 임피던스법으로 관찰하였다. 우선, 0.5 M NaCl 용액 내에서 스테인레스 강의 부동태 거동을 관찰하기 위해 anodic polarization 곡선을 얻었다(Fig. 13).

이 곡선으로부터 부동태 전위영역에 대해 임피던스를 측정하여 Bode plot한 경우 Fig. 14와 같다.

Fig. 15(a)은 이 임피던스 개형을 해석하기 위한 간단한 등가회로를 나타내었다.

여기서 R_s 는 부동태피막이 형성되어 있는 스테인레스 강 표면에서 일어나는 전하교환반응(charge transfer reaction)에 대한 저항, R_f 는 용액의 저항이고, C_{nf} 는 faradaic capacitance를 각각 나타낸다. Fig. 14에서 $-250 \sim -200 \text{mV}_{SCE}$ 의 전위영역에서 측정된 임피던스개형을 보면 낮은 진동수영역에서(e.g. 0.0005Hz) 확산반응이 관찰되지 않기 때문에 이 전극의 faradaic impedance, Z_f 는 $(R_f + R_s)$ 이다. 한편, 이보다 높은 전위($-200 \text{mV}_{SCE} \sim$)에서 측정된 임피던스개형은 매우 낮은 진동수영역에서(0.0005~0.0007Hz) 기울기가 -0.5인 부분이 보이는데 이것은 확산반응(diffusion process)을 나타내고, 이에 대한 Warburg impedance, Z_w 를 고려하여 나타난 등

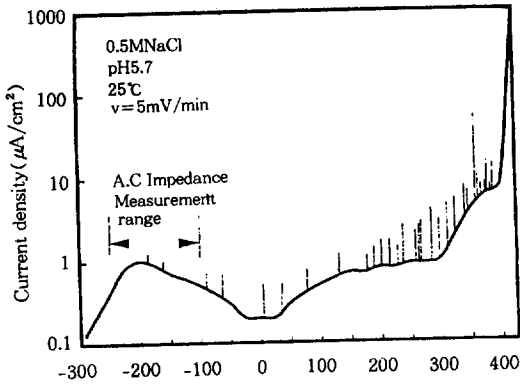
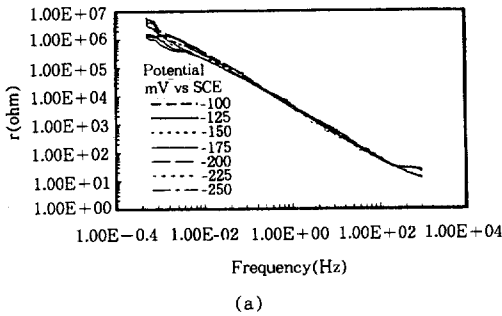
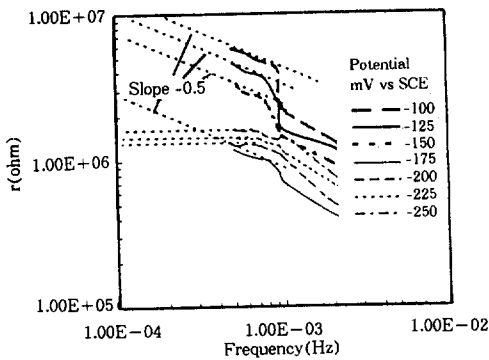


Fig. 13. Anodic polarization curve of type 304 stainless steel in a NaCl solution.



(a)



(b)

Fig. 14. Bode plots for type 304 stainless steel at different potentials (frequency vs impedance) in a 0.5M NaCl solution : (a) in the whole measured region; (b) at a lower frequency region.

가회로는 Fig. 15(b)와 같다. 이때 Z_w 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

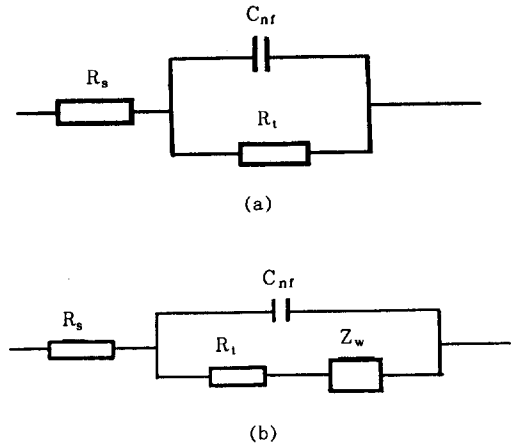


Fig. 15. The equivalent circuit of passivated stainless steel : (a) at lower potentials (from -250 to -200mV); (b) at higher potentials (from -175 to -100mV).

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (69)$$

여기서, σ 는 Warburg impedance coefficient ($\text{ohm s}^{-1/2}$)이고, $\omega = 2\pi f$ (rad s^{-1})이다. 따라서 확산반응이 고려된 경우 Z_f 는 전하교환반응과 확산반응에 대한 두가지 반응을 포함하게 되고, 이는 다음과 같이 나타낸다.

$$Z_f = R_t + R_s + \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad (70)$$

Fig. 16과 17은 상정된 등가회로를 fitting하여 구한 각각의 회로성분값(Z_f , R_t , σ)을 나타낸 것이다.

Fig. 16에서 -250~-200mV_{SCE}의 낮은 전위에서는 부동태피막이 형성된 스테인레스 강의 far-adaic impedance, Z_f 와 charge transfer resistance R_t 는 인가전위가 증가함에 따라 감소하였다. R_t 의 감소로부터 전위가 증가할수록 부식저항성이 감소함을 알 수 있고, 확산반응이 관찰되지 않는 것으로 보아 anodic 전위에 의해서 스테인레스 강 표면에 부식민감성은 증가하여 공식(pit)이 형성되거나 작용하지 않는 영역임을 알 수 있다. -200mV_{SCE} 이상의 전위에서는

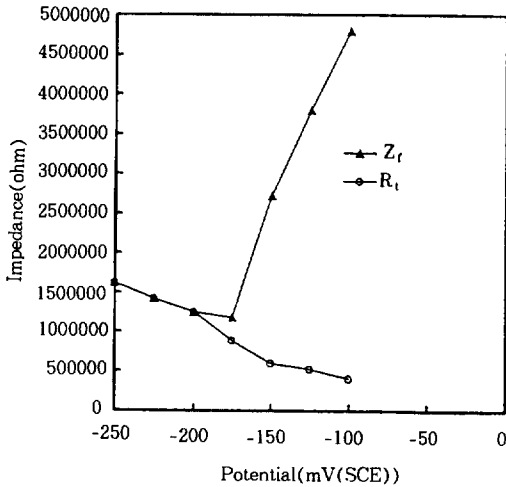


Fig. 16. Relationship between the potential and faradaic impedance (Z_f) and metal charge-transfer resistance (R_t) for passivated type 304 stainless steel in NaCl solution.

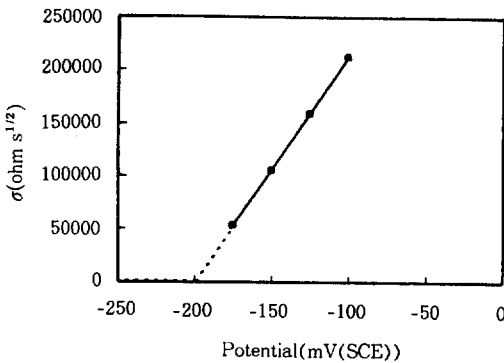


Fig. 17. Relationship between the potential and Warburg diffusion coefficient (σ) for passivated type 304 stainless steel in NaCl solution.

확산반응이 일어나고, 형성된 pit이 성장하여 전파함을 알 수 있다. 이 경우에 전위가 증가할수록 Z_f 는 증가하는데 이는 성장하는 pit 표면에 염화물 피막(salt film)이 형성되어 전류밀도를 감소하기 때문이다. Fig. 17에서 σ 값이 전위에 따라 증가하는 이유는 많은 수의 pit이 형성되어 작용하기 때문에 salt film에 의한 확산장벽의 수가 증가하거나 그 두께가 증가하기 때문으로 사료된다. 이와 같이 부동태피막이 존재하는

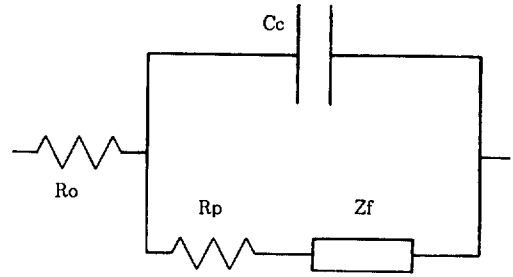


Fig. 18. General equivalent electrical circuit for organic coated metals.

스테인레스 강에 대해 임피던스를 이용해서 준안정 pit이 작용하기 시작하고, salt film이 두께 성장하는 전위는 $-200\text{mV}_{\text{SCE}}$ 임을 알 수 있었다.

3.2.2 Underpaint 부식예의 임피던스법 응용²¹⁾

코팅된 상태의 금속에서의 부식특성은 일반적으로 매우 복잡하다. 그 system은 기저 금속과 표면처리 그리고 서로 다른 화학적, 물리적 성질을 가지는 여러종류의 paint층으로 구성된다. 이러한 organic 코팅된 금속을 임피던스법으로 측정하면 결합의 존재, 계면의 반응성, adhesion, 물에 대한 저항성질 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 다음은 서로 다른 기저 금속과 코팅 물질들로 이루어진 계의 부식현상을 organic 코팅된 금속에서의 등가회로를 이용하여 전기화학적 임피던스 실험을 통해 해석한 결과이다.

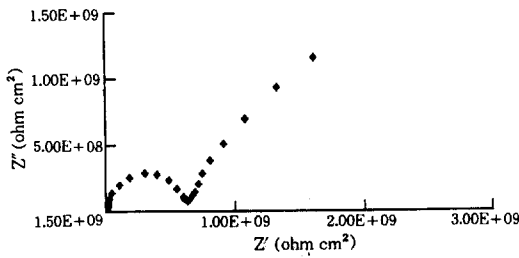
우선, 실험 예들을 살펴보기 전에 organic 코팅된 금속의 일반적인 등가회로를 보면, Fig. 18과 같이 표현된다.

여기서 R_o 는 전해질 저항, C_c 는 코팅 축전용량, R_p 는 코팅 저항, Z_f 는 금속계면에서의 전기화학적 반응을 나타낸다.

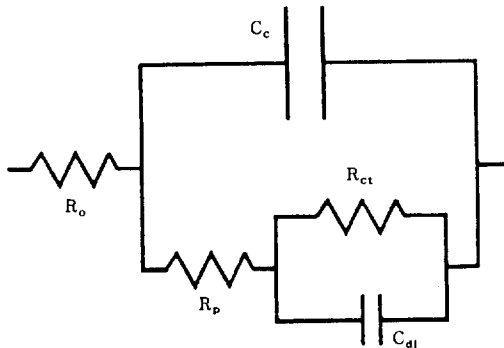
(1) Fluoropolymer로 코팅된 강

이 실험은 $30\mu\text{m}$ 두께로 fluoropolymer를 덮은 mild steel을 0.3% Na_2SO_4 용액에 30일 동안 담근 후 실험하였다. 이 경우의 Nyquist plot과 등가회로는 Fig. 19에 나타내었다.

단순하게 코팅만 되어있기 때문에 이상적인



(a)



(b)

Fig. 19. (a) Impedance measurements in Nyquist form of a fluoropolymer coated steel (30 μm) after 30 days of immersion in sodium sulphate solution. (b) Equivalent electrical circuit for fluoropolymer coated steel.

코팅 축전용량인 C_c 와 코팅 축전저항 R_p 가 병렬로써 표현될 수 있다. 또 화학적 표면처리 없이 단순히 철의 전기화학적 분해반응을 가지는 금속 표면은, 금속과 polymer의 계면을 R_{ct} (charge transfer resistance)와 C_{dl} (double layer capacitance)를 병렬로써 표현할 수 있다. 단순한 모델이지만 실험결과와 잘 일치한다.

(2) Zn 금속으로 코팅된 강에 epoxy coating 으로 후처리 한 경우

이 실험은 3.5% NaCl 용액에서 0.1mm²의 인공결함(artificial defect)을 가지는 시편에 대하여 실험하였다. 이 경우의 Nyquist plot과 등가회로는 Fig. 20에 나타내었다.

Nyquist plot에서는 3개의 time constant, τ 가

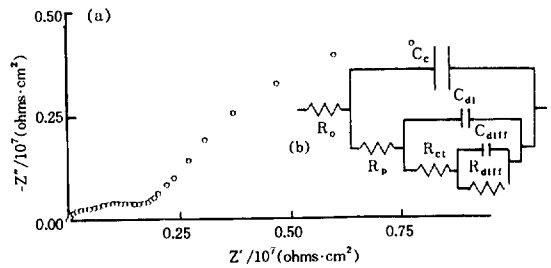


Fig. 20. (a) Impedance measurements in Nyquist form of an epoxy coated galvanized steel with macro-defects in sodium chloride solution. (b) Equivalent electrical circuit for epoxy coated galvanized steel.

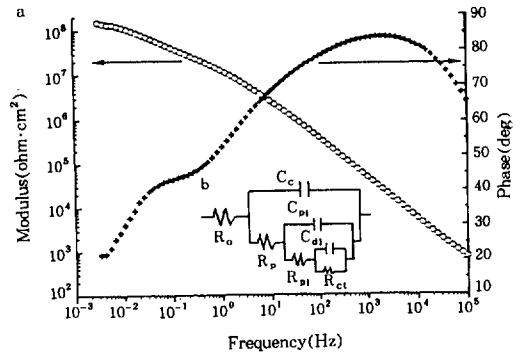


Fig. 21. (a) Impedance measurements in Bode form of an epoxy coated AISI 430 stainless steel with macro-defects immersed in 3.5% sodium chloride solution. (b) Equivalent electrical circuit for epoxy coated stainless steel.

나타난다. 처음의 time constant는 코팅 축전용량인 C_c 와 코팅 축전저항 R_p 의 성분을 가지는 organic 코팅을 나타내는데 두 번째와 세 번째 time constant에 대한 해석은 두 경우 모두 zinc에서의 복잡한 반응과 깊은 연관을 갖기 때문에 쉽지 않다. 특히 두 번째 loop는 charge transfer resistance R_{ct} 와 double layer capacitance C_{dl} 에 의해 결정이 되며 세 번째 loop는 부식물의 생성에 의한 확산 거동에 의해 결정됨을 알 수 있다.

(3) Anti-corrosive 도료로 코팅되었을 경우

이 실험은 12% strontium chromate 도료를

포함하고 있는 epoxy primer를 가지는 55% Al-Zn 합금에 대하여 행하여졌다. 이 경우의 실험 결과는 Bode plot으로써 Fig. 21에 나타내었으며 등가회로도 포함되어 있다.

처음의 R_p 와 C_c 와 관련된 time constant는 코팅의 전기적이고 저항적인 특성을 나타내며 두 번째의 time constant는 도료의 전기적이고 전기화학적 거동에 의해 도료축전용량(pigment capacitance) C_{pi} 와 도료 저항(pigment resistance) R_{pi} 로써 표현된다.

4. 결 론

지금까지 전기화학적인 임피던스 측정법을 부식과학에 적용하는데 있어 임피던스에 대한 기본적인 이론, 해석 및 도시법과 실제 응용예를 들어 부식현상을 여러 가지 등가회로로 표시하는 방법에 대해 설명하였다. 본 내용이 다소 수학적인 유도에서 임피던스를 처음 대하는 독자들에게 생소하고 어려운 면이 있으나, 기본적인 내용부터 설명을 하였으므로 꼭 필요한 지식을 제공하였다고 생각된다.

더 자세한 내용은 참고문헌을 통해 보충하기 바란다.

尾 註

*1. "perturbation"(물리학자 용어) = "polarization"(전기화학자 용어)

*2. small "perturbation"(물리학자 용어) = small "oscillation"(전기화학자 용어)

*3. 고유진동수 $w = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 를 가진 스프링에 mechanical oscillation 인가. (mass = m ; spring constant = k)

*4. 고유진동수 $w = \sqrt{\frac{1}{LC}}$ 를 가진 회로의 electrical oscillation 인가. (L = self-inductance; C = capacitance)

*5. "rotor diagram"(물리학자 용어) = ("phasor rotating vector diagram")(전기화학자 용어)

참 고 문 헌

1. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", p. 229, Plenum Press, New York, 1977.
2. J. R. Macdonald (Ed.) "Impedance Spectroscopy", p. 16, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley/Interscience, New York, 1993.
4. 변수일: "재료전기화학", KAIST 대학원 강의 note, 1993 초판/1995 개정(대전)
5. E. Gileadi, "Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists", p. 403, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.
6. F. Mansfeld, M. Kendig, and S. Tsai, *Corrosion*, **38**, 570 (1982).
7. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 327 (1948).
8. C. Lim and S.-I. Pyun, *J. Alloys & Comp.*, **146**, 97 (1991).
9. C. Lim and S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **38**, 2645 (1993).
10. S.-I. Pyun and Y.-G. Yoon, *Inter. Conf. New Energy and Conv.*, June 27-30, Yokohama, 1993.
11. Y.-G. Yoon and S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **40**, 999 (1995).
12. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Oxford, 1956.
13. D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370C (1952).
14. H. V. Malmstat, C. G. Enke, and S. R.

- Crouch, "*Electronics and Instrumentation for Scientists*", The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc., Menlo Park, CA, 1982, Chapter 8.
15. S. C. Creason, J. W. Hayes, and D. E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 9 (1973).
 16. H. B. Sierra-Alcazar, A. N. Fleming, and J. A. Harrision, *ibid.*, **87**, 339 (1978).
 17. C. Cachet, H. Cachet, and J. C. Lestrade, *Electrochim. Acta*, **19**, 891 (1974).
 18. R. D. Armstrong, M. F. Bell, and A. A. Metcalf, *J. Electroanal. Chem.*, **77**, 287 (1977).
 19. F. Mansfeld, "*Advances in Corrosion Science and Technology*" Vol. 6, Plenum Press, New York, 1976.
 20. T. Hong, G. W. Walter, and M. Naguro, *Corros. Sci.*, **38**, 1525 (1996).
 21. P. L. Bonora, F. Deflorian, and L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta*, **41**, 1073 (1996).