The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 7, No.6, pp.543-548, 1994.

고체 전해질의 임피던스 측정법

기술해설 1

Impedance Measurements of Solid Electrolyte

구할본*, 김현철*
(Hal-Bon Gu, Hyun-Cheol Kim)

Key Words(중요용어) : Frequency Response Analyzer(주파수응답해석), Reference Electrode(참조전극), Chemical Sensor(화학센서)

1. 서 론

전기화학 반응은 일반적으로 반응속도가 전류에, 반응의 구동력이 과전압에 대응하기 때문에 전류 또는 전위의 경시적 변화로 부터 전극 반응기구나 반응의 과정을 해석하는 법이 널리 이용되고 있다. cyclic voltammetry과 chrono-potentiometry을 비롯한 시간영역에서의 해석에 대해, 전극계의 동적인 특성을 주파수 영역에서 해석하는 것도 가능하며 교류임피던스법이 가장 잘 알려진 방법이다.

여기서는 교류임피던스법의 고찰법, 기본적인 측정법, 몇개의 系에 있어서 임피던스 특성 및 그 방법의 새로운 전개에 대해서 설명한다.

2. 임피던스 해석 입문용의 문헌 소개

임피던스 spectrometry에 대해서는 이미 다양하게 연구된 다수의 해설 등이 나와 있다. 그러나, 읽기 쉽게 한편 혹은 한권에서 전부를 망라한 것은 없다. 그래서 관점을 달리한 몇개의 문헌을 겸해서 읽는 것을 권하고 싶다.

예를 들면, 일본에서 지난해에 책 시리즈에서도 雨宮등[1]의 컬러(color) 임피던스의 응용도 포함된 일반적인 해설, 松井[2]에 의한 고체 전해질 전반에 대한 임피던스 측정의 기본적인 고찰법과 bulk의 전기 물성측정에의 응용에 대한 해설 岸本[3]에 의한 고체 전해질의 도전율 측정에 대한 구체적인 임피던스 측정과 해석에 있어서의 해설이 있다. 겸해서 읽으면 측정 원리나 고체 전해질의 도전율 측정에의 적용, 측정에 대한 주의 사항등이 거의 망라되어 있다. 고체 전해질 계의 전극 반응에 대한 응용에 대해서는 문헌[4]에 기본적인 사항이 정리되어 있다. 이들 네가지 보고는 이번 원고를 쓰는데 그 전제로한 것이기 때문에 이번 원고를 읽는 분은 꼭 그것들을 겸해서 읽도록 권하고 싶다.

전극 반응 해석을 주제로한 전기화학 임피던스 측정과 일반적으로 행해지고 있는 해석법의 기초에 대한 자세한 설명은 전기화학 측정법[5,6] 등에도 잘 쓰여져 있다. 또 Bauerle[7]에 의해 쓰여진 고체 전해질계 임피던스 측정의 전통적인 접근에 대해서는 宮内[8]의 전기화학법 응용 메뉴얼에 상세한 설명이 있으므로 이 책을 참고로 하면 고체 전해질의 임피던스 측정에 많은 도움이 될 것으로 생각된다.

3. 임피던스 spectrometry를 일반화하여 고찰한다.

여기서는 전기화학 임피던스 측정에 관한 경험을 가지고 있고, 또는 위에서 기술한 문헌 중 몇개를 이미 읽은 것을 전제로 하여, 임피던스 측정과 해석의 기본적인 고찰법을 일반화 해보기로 한다. 어떤 계의 특성(전기적, 기계적, 화학반응, 촉매 등)을 임피던스법을 이용해서 해석하는 경우의 절차는 다음과 같이 되도록 한다.

① 발전기에서 만든 각속도 ω의 교류 신호를
② 임의의 형태의 주기 포텐셜 변화 A(교류전위, 압력(기계진동), 화학포텐셜(화학종류의 농도)등으로 변환하고
③ 특성을 조사하고 싶은 系에, 系가 선형 응답을 하도록 미소한 신호 $A=A_m \exp(j\omega t)$로 인가한다. 여기에서 $j^2=-1$, A_m은 A의 진폭이다.
④ 系로부터 나온 응답신호 B(교류전류, 기계변위, 생성물의 발생량 등)을 전압변화로 변환하여,
⑤ 주어진 신호와 동일한 ω의 성분 $B=B_m \exp[j(\omega t-\phi)]$를 전기신호로 얻어낸다.
⑥ ω에 대한 系(전기적, 기계적, 반응 등)의 임피던스

$$Z = Z' + jZ'' = A/B = A_m/B_m e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} \quad (1)$$

또는 어드미턴스 Y=1/Z 등을 계산한다. 여기에서는 Z, Z′, Z″, B, B_m, ϕ, |Z|는 모두 ω의 함수이다.

⑦ ω를 변화시킨 측정으로부터 진폭 변화 |Z|와 위상차 ϕ 또는 Z′와 Z″를 ω의 함수로써 구한다. 또는 Y성분에 대해서도 같이 ω의 의존성을 구한다.

⑧ 그 함수의 해석으로부터 系의 물리·화학적 구성, 특성을 밝힌다.

임피던스 spectrometry라 부르는 것은 ⑦의 과정이 임피던스 성분의 ω에 대한 분산을 구하는 것에 지나지 않고, 따라서 ⑧의 과정이 주파수에 대한 임피던스 spectra의 해석이 되는 것에서 유래한다. ⑧의 과정에서는 Z나 Y가 ω의 변화에 따라 복소 평면상에 그린 곡선(복소 임피던스 또는 복소 어드미턴스)이 해석을 위한 유효한 방법이 된다.

4. 여러가지 系에 대한 임피던스 해석

雨宮의 해설[1]에서도 시사된 것처럼, 이러한 절차에서 고체의 역학적 성질(역학적 임피던스), 유체의 성질, 고체 촉매 표면반응 기구등 여러가지 系의 특성 해석에 복소 임피던스 해석 방법이 당연히 이용될 수 있다. 上述한 ①, ⑤~⑦의 과정에는 전기 화학의 분야에서 널리 이용되고 있는 주파수 응답 해석 시스템(FRA)이, 또 조금 연구를 한다면, ③~⑤의 과정에 potentio-stat도 그대로 이용할 수 있다.

②의 과정에 대해서는 系에 주어지는 신호가 전위일때는 그대로 전극간에 보내고 전기화학계의 전극반응 측정의 경우에는 발전기의 출력에서 potentio-stat의 설정 전위를 변조해서 작용극(working electrode:WE)과 참조극(reference electrode: RE)사이를 규제하는 전위를 맥류로써 보내면 좋다. 기계적 진동을 주는 경우에는 진동자 등을 이용해서 변환한다. 反應化學이나 촉매 표면의 活量을 진동시키기 위해서는 기계 진동에 의한 압력을 변화한다. 전기화학계를 이용해 임의의 反應種을 주기적으로 발생시키고(Zirconia cell로부터 산소를 추출하고, 고체전지를 이용해서 고체 표면의 활량을 변화시키는[9,10]등) 주기적인 광을 조사하여 임의의 反應種·勵起種을 만들어 내는 등 여러가지 수단이 생각되도록 한다.

④의 과정은 전기계이면 그대로 닫, 전류변화는 계와 저항을 직렬로 접속하여 양단에 발생하는 전위로 변환해서 ⑤에 적용한다. (potentio stat에는 내장되어 있다). 기계적 진동, 변위는 전압소자 등을 이용해 전위로 변환시킨다. 또 반응계 생성물의 변동은 광흡수, 화학센서, 전기화학 센서 등으로 검출하여 전압 변동으로 변환시킨다.

5. 전기화학계 임피던스 해석의 어려운 점

지금까지 임피던스 측정법을 일반론으로 서술해 왔느냐고 한다면, 그것은 전기화학계에서 측정된 임피던스를 결정하고 있는 요인에는 아주 다양한 것이 있을 수 있다는 것을 염두에 두고 있기 때문이다. 전기화학의 특징은 화학 반응 속도를 전류의 형태로, 물질의 활량 변화를 기전력의 형태로

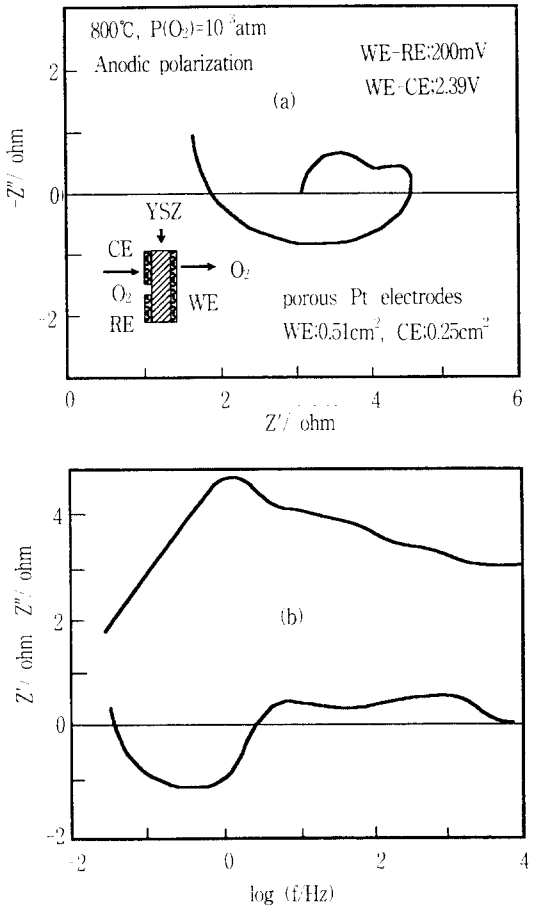

그림 1. 고체 전해질 전지의 임피던스 plot 예
(a) Cole-Cole plot, (b) Z′와 Z″의 주파수 분산

Fig. 1. An example of impedance plots of a solid electrolyte cell. (a) Cole-Cole plot, (b) Frequency dispersion of Z′ and Z″.

변환해서 나타나게 하는 것이다. 이 경우는 전기화학 측정에서 관측된 전류나 전위를 결정하는 반응과정이 이온 이동이나 전하 이동 과정 등, 정전포텐셜의 차나 구배와 전하 입자의 운동, 반응에서 정해지는 전기적 과정인지, 화학포텐셜(nernst 전위)의 차나 구배와 화학반응 또는 중성인 분자, 원소의 확산으로 생긴 과정인지 좀처럼 판별하기가 어렵기 때문이다.

임피던스법에 의한 해석에는, 다음에 기술하는 것처럼 등가회로의 고찰법을 도울 수가 있어 유효하다. 그런데 이때, 전기화학 측정에서는 전위와 전류의 관계가 직접적인 정보로써 얻어지기 때문에 系를 전기회로로 받아들이는 것이 일반적이다. 그러나 후자의 과정(비전기화학적인 반응과정)도 고려해야 한다.

그림 1은 水崎가 측정한 Zirconia cell 임피던스의 결과를 참고로하여 설명하고자 한다(특히 균형적인 진동인 경우). Z″에 나타나는 각각의 peak에 대응하는 ω가 각 peak를 발생하는 완화과정의 시정수 τ를 나타낸다($\tau=1/\omega$).

6. 여러가지 복소 plot의 관계와 등가회로의 접근

어떤 회로에서 그 회로가 선형 응답을 하도록 미소한 전위차 $V=V_m \exp(j\omega t)$를 인가할 때 흐르는 전류를 $I=I_m \exp[j(\omega t-\phi)]$라고 하면 Z는 오옴의 법칙에 의해 다음식으로 주어진다.

$$Z=Z'+Z'' = V/I = V_m/I_m e^{j\varphi} = |Z|e^{j\varphi} \quad (2)$$

Z를 ω의 함수로써 측정하여 그 회로가 어떤 구조로 되어 있는가를 알 수 있는 정보를 얻을 수 있다.

ω를 변화시켰을 때 Z의 복소 평면상에서의 궤적을 (복소)임피던스 plot이라고 부르는 것은 이미 기술하였지만, 임피던스 plot나 Z′와 Z″의 $\log\omega$ 또는 $\log f$ ($f=\omega/2\pi$)와의 관계(주파수 분산)를 고려하는 것보다 어드미턴스 $Y=(1/Z)=Y'+jY''=Z'/(Z'^2+Z''^2)-jZ''/(Z'^2+Z''^2)$ 성분의 ω의존성에 대해 고려하는 편이 좋은점도 많다. 또, 고체 전해질 bulk의 주파수 분산을 고찰하는 경우에는 복소 유전율 $\varepsilon=\varepsilon'+j\varepsilon''=Y''/(\omega\varepsilon_0)+jY'/(\omega\varepsilon_0)$에서 데이타를 정리하는 편이 그 본질에 가깝게 할 수 있을 것이다. ε_0는 진공 유전율이다. ω의 변화에 따라 복소 평면상에서 ε의 궤적이 본래 Cole-Cole plot라 불리워졌지만 언제부터인가 Z나 Y의 궤적도 Cole-Cole plot라 불리워지고 있다.

전기회로를 구성하고 있는 것은 저항 R, 콘덴서 C, 인덕턴스 L등의 수동소자이다. 이들의 각속도 ω에 대한 임피던스는 각각 R, $1/j\omega C$, $j\omega L$이다. R, L, C가 직렬접속일 때,

$$\begin{aligned} Z &= R+\frac{1}{j\omega C}+j\omega L \\ &= \left\{R^2+\left(\omega L-\frac{1}{\omega C}\right)^2\right\}^{1/2} e^{j\varphi} \\ \phi &= \tan^{-1}\left[\left(\omega L-\frac{1}{\omega C}\right)/R\right] \end{aligned} \quad (3)$$

R과 C가 병렬접속일 때는,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\left(\frac{1}{R}+j\omega C\right)} \\ &= \frac{R}{\{1+(\omega CR)^2\}}-\frac{j\omega CR^2}{\{1+(\omega CR)^2\}} \\ &= Re^{j\varphi} \text{ 단, } \varphi=\tan^{-1}(-\omega CR) \end{aligned} \quad (4)$$

로 된다.

식 (4)의 복소 평면에의 궤적은 잘 알고 있는 것처럼 실축상에 중심이 있는 반원이 된다. 임피던스 plot나 Z″-$\log\omega$ plot의 peak가 완화 시정수 τ를 나타낸다. peak에 대응하는 ω를 ω_T라 하면,

$$\frac{1}{\tau}=\omega_T=\frac{1}{RC} \quad (5)$$

전기화학계에서는 확산과정이 자주 나온다. 포텐셜 진동에 대한 응답이 반무한 확산의 해로 주어질 경우, 그 系의 임피던스는 Warburg 임피던스 $Z_W=A_W(1-j)/\omega^{1/2}$로 주어진다. R과 Z_W가 병렬일때, Z가 그린 원호는 원주의 1/4이 되고, 그 중심은 (Z′, -Z″) plot에 있어서 실축으로부터 빗나간 45° 방향의 직선 위에 있다. τ는 원호의 정점(Z″의 peak)으로부터

$$\frac{1}{\tau}=\omega_T=2\left(\frac{A_W}{R}\right)^2 \quad (6)$$

이 된다. Warburg 정수 A_W는 확산 종류의 화학확산계수 D_{chem}의 함수가 되고, 확산 종류가 한종류뿐 일때는 $D_{chem}^{-1/2}$에 비례한다. 系內에 몇 개의 τ가 다른 성분이 포함되어 있을 때, 임피던스

plot은 그림 2와 같은 원호가 연속된 고체 전기화학에서는 잘 나타나는 형태가 된다. τ의 차이가 1~2 order 정도밖에 없을 때는 각각의 arc가 겹쳐 분리하기 어렵게 된다. 그러한 모양일 때는 그림 1에 나타낸것과 같은 주파수 분산의 plot가 유효하게 된다. 여러가지 등가회로에 대한 Z, Y, ε등의 plot(雨宮등[1]은 ε의 역할에 용량 C를 할당하고 있다)는 문헌[1,2,5,6,7]을 참고하기 바란다.

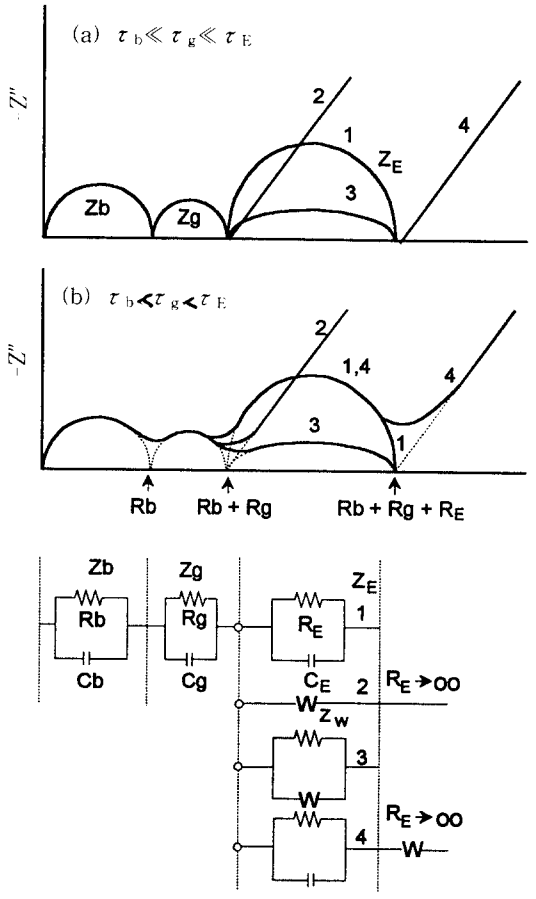

그림 2. 고체 전해질 전지에서 관측되는 전형적인 임피던스 plot의 개략도

Fig. 2. Schematics of the impedance plot often observed in solid electrolyte cells. Zb : bulk impedance, Zg : grainboundary impedance, Z_E : electrode interface impedance.

7. 등가회로의 사용방법과 그 문제점의 한계

전기화학 임피던스 해석의 첫걸음은 측정된 임피던스 plot 형태를 대표적인 전기 화학계의 등가회로에 대해 계산된 임피던스 plot와 비교하여 측정된 전기 화학계의 특성이 어떠한 등가회로에 비슷한가를 알아보는 것이다.

그러나 이러한 근사와 어느정도 잘 일치하는 등가회로를 찾아내더라도 그 물리적 내용(어떤 현상이 일어나고 있는가)을 명확하게 하지 않으면 의미가 없다. 극단적인 말로, 측정한 ω의 수만큼 소자를 도입하면 어떤 모양의 임피던스 plot에 대응하는 등가회로도 만들어질 수 있지만, 그같이 복잡한 등가회로에는 어느정도 의미가 있는지 자명하다.

적절한 등가회로의 사용법은 系가 어떠한 과정(앞에서 기술한 것처럼 여러가지 과정이 도입되어 있을 가능성이 있다)으로 되어 있는가의 추정에 한하는 것이다. 예를 들면 系의 임피던스가 RC의 간단히 연결하여 근사화할 수 있는 경우, 관측된 과정이 R로 근사화할 수 있는 전자전도, 이온전도, 유한확산, 화학반응과정 등과 C로 근사화할 수 있는 전기이중층, 흡착층, 유전완화 과정 등의 조합으로 정해지는 것이 추정된다. τ나 R, C값으로부터 어떤 과정이 효과적인 것인가도 추정할 수 있다. 또 Z_W가 기여하고 있다고 생각할 수 있는 경우, R과 병렬접속이면 유한 확산 과정이, 직렬(Z의 복소 plot가 저주파측에서 경사 45° 직선)이면 반무한 확산과정이 포함되어있는 것으로 추정된다.

세련되지 못한 방법이기는 하지만 전해질, 전극 등의 기하학적 형태, 전극 활물질의 농도나 分壓, 系의 온도 등을 변화시켰을 때 각 임피던스 성분이 어떤 모양으로 변화하는가를 자세히 살피는 것이 중요한 process이고 이것에 의해 각 성분의 물리적 의미가 무엇인가 잘 알 수 있다.

이렇게하면, 발생하는 현상의 실체를 모델화 할 수 있다. 그 系의 응답을 반응 속도식, 확산식, 완화 모델 등 각각의 실제 물리 현상에 수식을 이용해 산출하여 측정된 임피던스 특성과의 일치성을 보면서 모델을 최적화 해 나간다. 이러한 순서대로 하면 임피던스 해석의 결과로부터 나온 모델이 실제 현상으로부터 벗어나는 것을 피할 수 있다.

8. 고체 전해질 bulk · 소결체 임피던스 측정의 Key-point

2단자법으로 비교적 간단하게 그림 2에 나타낸 것처럼 임피던스 plot를 얻을 수가 있다. 중요한 것은 시료 중을 전류선이 균일하고 평행하게 놓이고 오옴법칙 $R=\rho l/S$ (l : 두께, S : 단면적)이 성립하도록 시료나 전극 구조를 만드는 것이다. 고체

전해질 내 혹은 입계의 완화시간은 일반적으로 전극 반응에 관련한 과정의 완화 시간보다 짧기 때문에 시료에는 현저한 화학반응을 일어나지 않는 재료로하고 전극재료는 어느 것이라도 좋다.

그러나 주의해야 하는 것은 전극과 고체 전해질의 계면의 접촉은 고체와 같기 때문에 원자 레벨 정도의 균일한 접촉은 기대할 수가 없다. 이 때문에 전극 계면 근방에서는 실효 단면적이 감소해 전류선의 집중이 일어난다. 가능한 l을 길게 취하는 것이 바람직하다. 또 l 이 다른 시료에 대해 측정을 하여, R_b 나 R_g가 오옴의 법칙에 따르고 있는 것을 확인하는 것이 필요하다. 저항이 높은 재료에서는 표면 전도가 나타날 가능성도 있기 때문에 S에 대한 의존성을 확인하는 것도 잊어서는 안된다. 교류 4단자법을 이용하는 경우에도 위와 같은 사항을 주의해야 한다.

임피던스 plot은 bulk성분, 입계성분 어떤 것에 대해서도 거의 RC병렬 회로로 근사화할 수 있는 경우가 많다. 고주파에 있어서 측정되는 경우가 많고, 다소의 어긋남은 시료 자체의 차이, 측정회로, 장치의 특성 등에 의해서도 생기기 쉽다. 용량 성분의 물리적 의미는 ε의 주파수 분산을 고체내 또는 입계에 있어서 이온의 변위·진동과, 결부되는 방향으로 진행시키는 것이 바람직하다고 생각된다. 이미 유기고분자 고체 전해질[8]이나 일차원 리튬 이온도전체[2]등의 일부 고체 전해질에 대해서는 상세한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 고체 전해질 전반에 대해서 보면, 이 방향에서의 상세한 검토는 아직 거의 없다.

9. 고체 전해질 전지의 전극 반응 측정의 Key-point

측정에는 그림 3에 나타낸 것같이 3단자법을 이용하는 것이 원칙이다. 비교극의 설치법은 여러가지가 있지만, 비교극은 열역학적 상태가 정확히 규정되어 있고, 작용극과의 사이에 자연전위가 안정한 nernst식을 따라야 한다. 또 작용극/전해질 계면의 전류 밀도가 똑같이 되도록 그리고 작용극이나 對極(counter electrode:CE)에서의 반응이 비교극의 분위기에 영향을 주지않도록 cell을 구성, 비교극의 위치를 연구하는 것이 요구된다. 고체 bulk의 전기적 성질을 중심으로 연구하고 있는 많은 사람 중에는 비교극을 단순히 중간 탭(tap)으로 착각하고 있는 사람이 적지 않기 때문에, 특별히 주의를 해야한다.

전극 반응은 log i와 전극 전위가 직선관계가 되

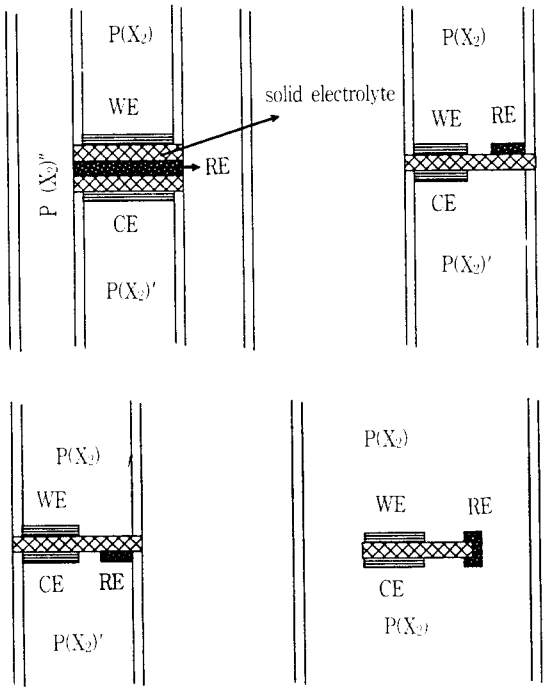

그림 3. 전극의 임피던스 측정을 위한 전극 배열의 대표적인 예

Fig. 3. Typical examples of the electrode arrangement for electrode impedance measurements.

는 것과 같이 비선형성이 강한 현상이기 때문에 선형응답을 전제로하는 임피던스 측정을 위한 교류 진폭은 되도록 작게, 예를 들면 5mV 정도가 되게 취할 필요가 있다. 또 필자 등이 원리는 아직 완전하게 알지 못하지만 anode 분극에 있어서 대극-작용극 사이의 전위가 너무 크게되어 대극 재료나 전해질 자체가 환원되기 시작하면 부성 저항이나 위상의 지연이 생긴다[11]. 그림 1에서 원호가 아래로 돌아 들어간 부분이 그에 해당한다. 이 원인의 규명도 중요하지만, 전극 반응 측정을 확실하게 하기 위해서는 대극-작용극 사이에 걸리는 전압에도 주의를 기울일 필요가 있다.

전극 반응 해석에는 5항에 기술한 사항, 즉 참조전극과 작용극 사이에 주어진 전위차가 정전포텐셜 차가 되는지 nernst 전위차가 되는지를 확인해야 한다. 전극 반응의 律速段階가 전극과 고체 전해질의 계면 또는 3相 계면을 이온 또는 원자가 이동할 때 동시에 전하를 주고 받는 형태로 발생하는 전하 이동 과정인 경우, 전극 과전압으로써 걸린 교류 전위차가 정전포텐셜 차라고 생각된다. 그 밖의 경우는 nernst 전위차가 되고 있다고 생

각된다.

지금까지 기술한 것처럼 고체 전해질 전극 반응에 대한 만능적이고 간편한 임피던스 해석법은 아직 없다. 반응 모델의 고려 방법도 연구자에 의해 가지각색이다. 고체 전해질 전극 반응의 임피던스 측정의 응용에 좋은 예가 없는지 우리 모두 함께 생각해 보자.

文 獻

1) 雨宮 隆, 藤嶋 昭, 電氣化學, 61, 290 (1993).
2) 松井 昇, 電氣化學, 61, 400 (1993).
3) 岸本 昭, 電氣化學, 61, 1264 (1993).
4) 水埼純一郎, 電氣化學, 57, 208 (1989).
5) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹, 電氣化學測定法上, 技報堂 (1984).
6) 逢板哲彌, 小山 昇, 大坂武男, 電氣化學法基礎測定マニュアル,講談社サイエンティフィック(1991).
7) J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657 (1969).
8) 宮內克己, pp. 256-265 逢坂哲彌, 小山 昇 編, 電氣化學法應用マニュアル, 講談社サイエンティフィック (1990).
9) H. Kobayashi and C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 26, 1609 (1957).
10) 水崎純一郎, 表面, 27, 977 (1989) ; 電氣化學, 45, 70 (1977).
11) H. Narita, J. Mizusaki and H. Tagawa, *Denki Kagaku*, 61, 756 (1993).
12) J. Mizusaki, H. Tagawa, Y. Miyaki, S. Yamauchi, K. Fueki, L. Koshiro and K. Hirano, *Solid State Ionics*,53-56, 126 (1992)

저자소개

구할본

1951년 10월 24일생. 1974년 2월 영남대학 전기공학과 졸업. 1976년 2월 영남대학 전기공학과 석사. 1988년 3월 일본 Osaka 대학 전기공학과(공박). 1993년 6월-8월 일본 Osaka 대학 파견교수. 1994년 현재 전남대학교 전기공학과 조교수.

김현철

1968년 12월 1일생. 1994년 2월 전남대학교 전기공학과 졸업. 1994년 현재 전남대학교 대학원 재학중.