

Cyclic Voltammetry의 원리와 응용

고 장 면 · 박 호 철

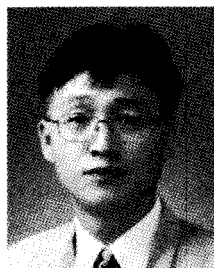
1. 서 론

Cyclic voltammetry(CV)는 전해조에 산화환원 화학종이 존재한 상태에서 전극에 순환전위를 가하면서 이에 응답하는 전류를 측정하여 전극표면 또는 전극표면 근처에서 일어나는 화학물질의 전기화학 반응의 열역학 및 속도론적 특성을 측정하는 분석방법이다. CV에서 얻어지는 전류-전위곡선을 cyclic voltammogram(CV곡선)이라 한다. CV곡선은 산화환원 화학종의 특성에 관한 정보를 전위의 함수로 나타낸다는 의미에서 분광 스펙트럼과 유사하다. CV는 무기화학, 유기화학, 고분자화학, 생화학 등의 많은 분야에서 산화환원쌍의 형식(form), 산화환원 전위, 평형상수, 농도, 전극반응에 관여하는 전자수, 화학반응의 속도상수, 흡착현상, 전자기동반응의 속도론적 특성을 분석하는데 널리 사용된다.¹⁻⁴ 본 원고에서는 CV의 원리를 소개하고, 고분자 캐패시터에로의 응용예를 간략히 언급하고자 한다.

위를 주사(scan)하면서 작업전극과 반대전극 사이에서의 전류를 측정함으로 CV곡선을 얻는다. 이때 가하는 주사전위는 초기전위(E_i), 전환전위(E_s), 마침전위(E_f), 시간(t)와 주사속도(ν)로 이루어지며 식 (1)과 같이 표시된다.

$$E = E_i + \nu t (\text{정방향주사}), E = E_s - \nu t (\text{역방향주사}) \quad (1)$$

식 (1)과 같이 주사하면 정지된 전극에서 식 (2)



고장면

1984 고려대학교 화학공학과(학사)
1989 한국과학기술원 화공과(석사)
1995 한국과학기술원 화공과(박사)
1987~ 한국과학기술연구원 고분자재
1992 료연구실, 연구원
1995~ 한국타이어 중앙연구소, 선임
1996 연구원
1996~ 전력연구원, 선임연구원
1997 대전산업대학교 공업화학과
현재 조교수

2. 원 리¹⁻⁷

2.1 실험

CV 실험은 그림 1과 같이 크게 전위를 가하는 potentiostat와 전해조로 구성된다. 분석하고자 하는 화학물질이 포함된 전해조에는 작업전극, 표준전극, 반대전극이 있다. 표준전극에 대해서 작업전극에 전



박호철

1998 대전산업대학교 공업화학과
(학사)
1999~ 대전산업대학교 공업화학과
현재 석사 과정

Principles and Applications of Cyclic Voltammetry

대전산업대학교 공업화학과(Jang Myoun Ko and Ho Chul Park, Department of Industrial Chemistry, Daejeon National University, 305-3, Samsung-2 dong, Dong-gu, Daejeon 300-717, Korea)

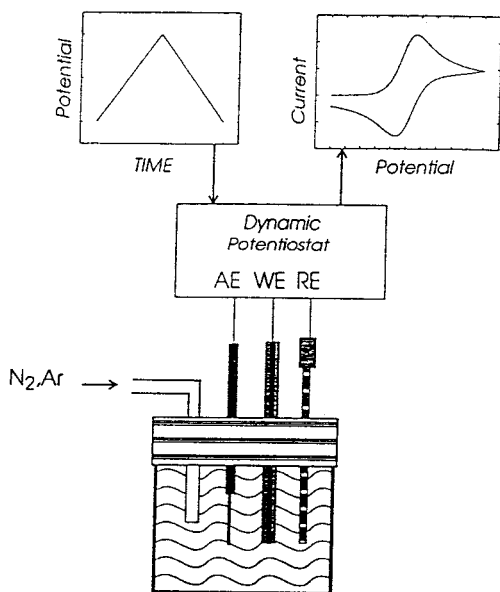


그림 1. CV 실험의 개략도.

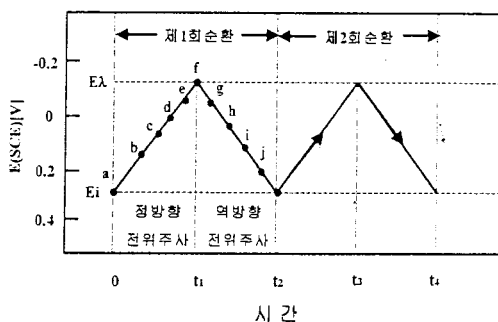
와 같은 전기화학반응이 일어나며 CV곡선을 얻을 수 있다.



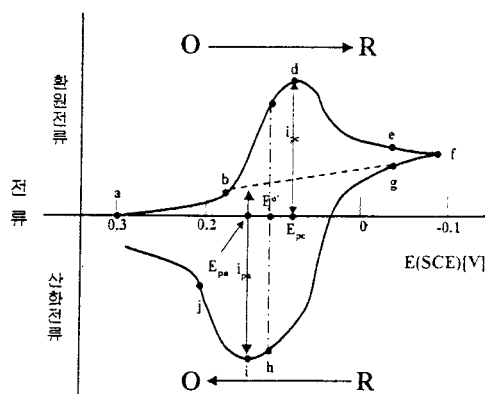
여기서, O는 화학물질의 산화형의 농도, R은 환원형의 농도, n 은 전자수, e 는 전자를 나타낸다. 그림 2는 기준전극에 대하여 작업전극에 주사한 전위 파형을 나타낸다. 초기전위 E_i [여기에서는 0.3 V (SCE)]는 Faraday 전류가 흐르지 않는 전위에서 설정하고 일정한 속도로 전위를 주사한다. 어떤 전위[역전전위, E_f , 여기에서는 -0.1 V(SCE)]에서 전위주사 방향을 역전시켜 정방향과 같은 주사속도 (보통은 $10^{-3} \sim 10^2$ V/s)로 주사하면 E_i 로 되돌아오게 되는데 이를 단일주사법이라 한다. 한편 계속적으로 같은 형태의 전위주사를 되풀이하는 방법을 다중주사법이라 한다. 그림 2(a)와 같은 3 각파의 전위주사에 대해서 얻은 CV곡선이 그림 2(b)이다.

그런데 CV곡선은 그림 3에 나타난 바와 같이 전해시 전극표면 근처의 O와 R의 농도변화에 의존한다. O/R비가 가역적라 하면 전극표면에서의 O와 R의 농도비는 식 (3)에 표시한 Nernst식으로 표현된다.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (3)$$



(a)



(b)

그림 2. (a) 순환전압전류법에서의 전위주사의 형태, (b) 이에 의해 얻어지는 순압전류곡선.

여기에서, E^0 는 O/R 산화환원쌍의 형식산화환원전위이다. 그림 2(a)에서 점 a의 전위 E_i 는 E^0 에 비하여 충분히 (+)이고, O가 지배적으로 존재하며, 사실상 전류는 흐르지 않는다. 이 점에서 전극표면에서의 O와 R의 농도는 사실상 벌크용액의 농도와 같다. 그리고 전위를 (-)로 주사하면 $O + ne \rightarrow R$ 의 환원반응이 일어나 전극표면에서의 O의 농도가 감소하여 어떤 전위에서도 Nernst 식이 만족하도록 $[R]/[O]$ 비가 이루어진다. 이때, 전극표면에서의 O의 농도가 사실상 감소하기까지 환원전류는 급격히 증가하여 환원피크전류($i_{c,a}$)에 도달한다(b→c→d). 점 c에서는 $[R]/[O]=1$ 즉 $E=E^0$ 이다. 점 e, f 및 g는 E^0 보다 훨씬 (-)전위이고, 전극표면에서 O의 농도는 사실상 거의 0이다. 이때의 환원전류는 전극표면으로 확산하는 O에 의해 지배되는 전류가 되므로 전위 및 전위주사의 속도에 무관하게 전류가 흐른다. 예를 들면, 점 e에서 전위주사를 멈출 때까지의 전류변화는 $t^{1/2}$ 의 함수로 나타난다. 즉, e→f

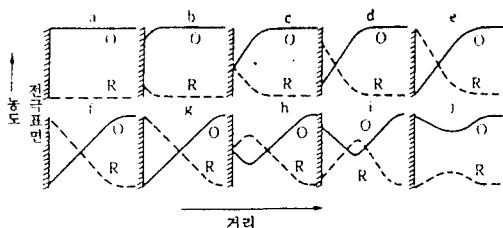


그림 3. CV곡선의 각 점에서의 전극표면근처에서의 O와 R의 농도분포.

로의 전류의 감소는 확산층의 성장에 의해 벌크용액으로부터 전극표면으로의 농도기울기가 완만하게 되어 활성화확종이 전극으로 공급되는 속도가 느려지기 때문이다. 점 f에서 전위주사 방향을 바꾸어 (+)전위방향으로 주사한 경우(f→g→h→i→j)도 위와 같다고 할 수 있다. 전위주사 중 전류의 거동은 전극표면 근처에서의 O와 R의 농도분포를 조사하면 알 수 있다. 전류는 전극표면에서의 O 또는 R의 농도 기울기에 비례하며 식 (4)와 같이 표시된다.

$$i = nFD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

여기에서, i 는 전류밀도, n 은 전극반응에 참여하는 전자수, D 는 용액에서의 O 또는 R의 확산계수, C 는 O 또는 R의 농도, 그리고 x 는 전극으로부터의 거리를 나타낸다. 점 a에서는 $(\partial C_O / \partial x)_{x=0} = 0$ 이므로 i 는 사실상 0이다. 전위를 (-)로 주사함에 따라 $(\partial C_O / \partial x)_{x=0}$ 의 값은 증가(b→c→d)함으로 환원전류도 증가하게 된다. 점 e, f 및 g에서는 전극근처에서의 O가 모두 소모되어 $(\partial C_O / \partial x)_{x=0}$ 가 점 d에서 보다 작아지면 전류도 감소하게 된다. 전위를 (-)방향으로 주사함에 따라 O를 R로 환원시키고 있는 사이에 전극근처에 있는 O는 R로 전환된다. 전위를 (+)방향으로 주사함에 따라 전극표면에 생성된 R이 산화되어 산화전류가 흐른다. 점 h에서는, $[R]/[O]=1$, 다시 말하면 $E=E^0$ 가 된다. 더 (+)방향으로 전위를 주사하면 산화피크전류(점 i)가 얻어진다. 이 때의 $(\partial C_R / \partial x)_{x=0}$ 는 최대이다. 그리고, 전위를 더 (+)쪽으로 주사하면 전극표면 근방에서 R이 없어지기 때문에, $(\partial C_R / \partial x)_{x=0}$ 가 감소하고 전류도 떨어지게 된다.

2.2 전기화학적 가역성(Reversibility)에 따른 반응의 분류

전기화학반응은 전자전이(electron transfer) 및

반응물질의 확산속도(diffusion)에 의해 결정된다. 전자전이 속도가 물질확산속도에 비해 느린 경우에는 Nernst 식을 만족시킬 수 없다. 이 경우에 낮은 전위주사속도의 경우에는 표면에서 Nernst 평형이 이루어지지만, 전위주사속도가 증가하면 그렇지 못하여 CV곡선의 환원전류는 좀더 (-), 산화전류는 좀더 (+)의 전위방향으로 이동하게 된다. 전자전이와 확산속도로 구성되는 전극반응이 Nernst 식인 (3)을 만족하면 전기화학적으로 가역적이라 정의한다. 주사속도 ν [Vs^{-1}]와 표준전극반응 속도상수 k_0 [cms^{-1}]에 따라 $D=10^{-5} cm^2/s$, $T=25^\circ C$ 에서 다음과 같이 가역계(reversible) : $k_0 > 0.3 \nu^{1/2} cm/s$, 준가역계(quasi-reversible) : $k_0 > 2 \times 10^{-5} \nu^{1/2} cm/s$, 비가역계(irreversible) : $k_0 < 2 \times 10^{-5} \nu^{1/2} cm/s$ 로 나누어 진다.

2.2.1 가역계

가역계는 전자전이 및 물질확산속도가 Nernst 식을 만족할 정도로 빠른 경우이다. 따라서 전극표면 농도 $C_O(0,t)$, $C_R(0,t)$, 전극전위 E 는 $C_O(0,t)/C_R(0,t) = \exp\left\{\frac{nF}{RT}(E-E^0)\right\}$ 인 Nernstian 식을 만족한다. 여기에 $E(t) = E_i - \nu t$ 를 대입하면 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} C_O(0,t)/C_R(0,t) &= \exp\left\{\frac{nF}{RT}(E_i - E^0 - \nu t)\right\} \\ &= \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0)\right] \cdot \exp\left(-\frac{nF}{RT}\nu t\right) \\ &= \Theta e^{-\alpha t} \end{aligned} \quad (5)$$

여기에 $t=0$, $x>0$, $C_O=C_O^\infty$, $C_R=0$

$t>0$, $x=\infty$, $C_O=C_O^\infty$ and $C_R=0$

$t>0$, $x=0$, $D\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right) + D\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right) = 0$

$-i = nFD\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0}$

등의 초기조건과 경계조건과 $25^\circ C$ 에서 각 변수의 단위를 전극면적 $1[cm^2]$, 확산계수 $[cm^2 s^{-1}]$, 농도 C_O^* (산화제의 벌크용액농도) $[mol cm^{-3}]$, 전위주사속도 $\nu[Vs^{-1}]$ 라 놓고 풀면 (6)식을 얻을 수 있다.

$$i = (6.02 \times 10^5) n^{\frac{2}{3}} D_o^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} C_O^* X_{rev} \quad (6)$$

여기서 X_{rev} 는 Nicholson-Shain의 함수 $[\pi^{1/2}\chi \cdot (\sigma t)]$ 로 시간의 함수, 즉 전위의 함수이다. i_p 는 X_{rev} 의 최대치인 $X_{rev}=0.4463$ 을 이용하면 식 (7)과 같이 된다.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{2}{3}} D_o^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} C_o^* \quad (7)$$

25 °C에서 가역계의 CV곡선의 특징을 요약하면 (a) $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n$ [mV], (b) $|\Delta E_p - E_{p/2}| = 59n$ [mV], (c) $|I_p^A/I_p^C| = 1$, (d) $I_p \propto \nu^{1/2}$, (e) E_p 는 주사속도 ν 에 무관하며, (f) E_p 이후의 전류는 $I^{-2} \propto t$ 에 비례하여 감소하는 것 등이다. 여기서 E_p , $E_{p,a}$, $E_{p,c}$ 는 피크전위, 산화피크전위, 환원피크전위를 뜻하며, $E_{p/2}$ 는 피크전위의 1/2에 해당하는 값을 의미한다.

2.2.2 비가역계

비가역계는 전자이동속도가 물질의 확산과정속도에 비해 느린 경우이다. 비역계의 경우, 표면에서의 경계조건에서 전극반응속도상수 k_0 와 이동계수 α 가 포함된다. 따라서 i 는 가역계와 다르게 식 (8)과 같이 표시된다.

$$i = (6.02 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} D_o^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} C_o^* X_{irrev} \quad (8)$$

이 경우 가역계와 비교하면 $n^{3/2}$ 이 $n(\alpha n_a)^{1/2}$ 로 바뀌었다. n_a 는 전하이동속도 결정과정(rate-determining step)에 포함된 전자수이다. 여기서, $X_{irrev} = 0.4958$ 일 때, 극대값을 가지게 되므로 피크전류를 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$i_p^{irrev} = 0.4958 \times 10^{-3} n F^{\frac{3}{2}} A (RT)^{-\frac{1}{2}} D_o^{\frac{1}{2}} C_o^* \nu^{\frac{1}{2}} (\alpha n_a)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_o^{1/2} C_o^* \nu^{1/2}$$

만일 $\alpha=0.5$ 라 가정하면 비가역계의 피크전류값 (i_p^{irrev})에서 가역계의 피크전류값(i_p^{rev})을 식 (9)와 같이 계산할 수 있다.

$$i_p^{rev}/i_p^{irrev} = 0.446/(\sqrt{0.5} \times 0.496) = 1.27 \quad (9)$$

따라서 가역계의 피크전류는 비가역계의 피크보다 27% 높은 값이 된다. 비가역계에서는 i_p^{irrev} 를 $\nu^{1/2}$ 에 대해 plot하여 위의 i_p^{irrev} 식을 이용하여 αn_a 를 구하고, ν 를 변화시키면서 i_p 와 E_p 를 측정하여 식

(10)에 따라 $\log(i_p)$ 와 E_p 를 plot하여 절편에서 반응속도상수 k 를, 기울기로부터 αn_a 를 구할 수 있으며, 이 때 ν 를 3 order 가까이 범위에서 변화시키는 것이 좋다.

$$i_p = 0.227 \times 10^{-3} n F A C_o^* k \cdot$$

$$\exp \left[\left(\frac{\alpha n_a F}{RT} (E_p - E_{1/2}) \right) \right] \quad (10)$$

25 °C에서 비가역계의 CV곡선의 특징을 요약하면 (a) reverse peak가 없고, (b) $I_p^C \propto \nu^{1/2}$, (c) E_p^C 는 주사속도의 증가에 따라 $-30/\alpha_c n_a$ [mV]로 이동하고, (d) $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha_c n_a$ [mV] 등이다.

2.2.3 준가역계

준가역계는 주사속도가 느린 경우 전기화학 반응이 가역적 거동에서 주사속도가 빠른 경우는 비가역적 거동으로 전이를 보이는 중간의 영역이다. 준가역계에서 얻어진 i_p , E_p 및 $E_{p/2}$ 는 가역도를 나타내는 다음 식 (11)과 같이 표시되는 Λ 및 α 에 의존한다.

$$\Lambda = k^0 / \left[D_o^{1-\alpha} D_r^{\alpha} \left(\frac{nF}{RT} \right) \nu \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

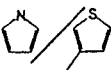
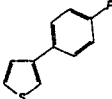
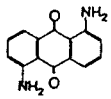
25 °C에서 준가역계(quasi-reversible process)의 CV곡선의 특징을 요약하면 (a) $|I_p| \nu^{1/2}$ 증가하지만 비례하지는 않으며, (b) $|I_p^A/I_p^C|$ 가 1에 근접하고, (c) ΔE_p 는 59/n [mV]보다 크고 주사속도 ν 에 따라 증가하며, (d) E_p^C 는 주사속도가 증가함에 따라 음의 방향으로 이동하는 것 등이다.

3. CV의 응용예⁸⁻¹⁰

고분자 분야에서 CV는 전기전도성 고분자의 산화 환원 특성, 고분자 전해질의 전기화학적 제반특성 및 전극과의 계면특성 분석 등에 활용되며, 최근에는 π 전자의 산화환원에 의한 에너지 저장과 더불어 높은 비표면적에 전하의 축적이 가능한 전도성 고분자를 전극으로 이용한 전기이중층 캐패시터의 특성 분석에도 크게 활용되고 있다. 본 원고에서는 최근 전기이중층 캐패시터의 전극소재로 사용될 수 있는 전기전도성 고분자재료의 CV의 응용예를 소개하고자 한다.

Gottesfeld, Ferraris 등은 전극의 조합으로 가능한 한 캐패시터를 그림 4와 표 1에 나타낸 바와 같이

표 1. Specific Energy and Power for Electrochemical Capacitors with Various Conducting Polymers

Electrode material	PPy/PPy	pEDOT/pEDOT	PPy/PMeT	pDTT/pDTT	pFPT/pFPT	P(DAAQ/DAAQ)
Structure of monomer						
Type of Capacitor	I	I	II	III	III	
Specific energy(Wh/kg)	2~6	1~4	3~10	10~11	25~45	30
Specific power(W/kg)	200~1000	35~2500	500~2000	300~3000	2000~1000	13500

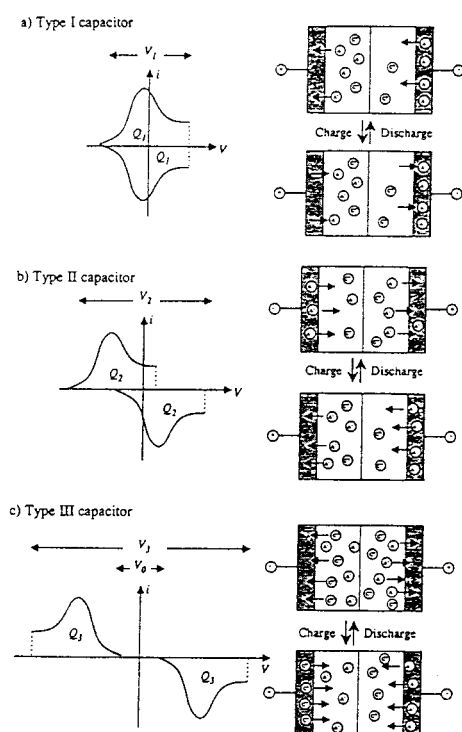


그림 4. 전도성 고분자를 전극으로 이용한 캐패시터의 충전 방전 메커니즘과 CV곡선.

3가지 형태로 분류하였다. Type I 형은 같은 산화 환원전위를 갖는 2종류의 p형으로 도핑된 재료를 이용하여 대칭형의 캐패시터이다. 대표적인 예가 polypyrrole 또는 polythiophene 필름을 입힌 막을 두 극으로 이용한 것으로 작동전압이 1 V이고, 에너지밀도는 대략 2~10 Wh/kg 정도를 나타낸다(그림 5). Type II는 다른 산화환원전위를 가진 고분자에 p형으로 도핑한 비대칭형 캐패시터이다. 예를들면, p형 도핑한 polypyrrole 막과 polythiophene 막을 두 극으로 이용한 것을 들 수 있다. 이 경우 작동전압이 약 1.5 V이고, 에너지밀도는 3~27 Wh/kg

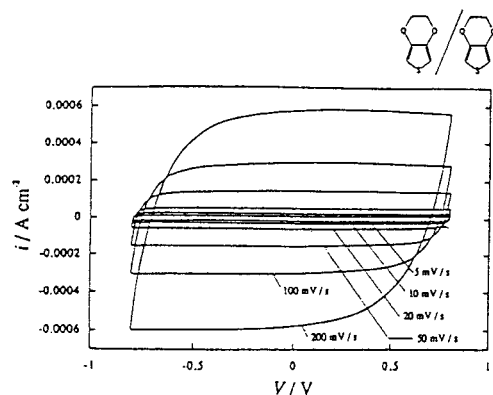


그림 5. LiClO₄/acetonitrile 용액에서 다른 주사속도로 얻은 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)의 CV곡선.

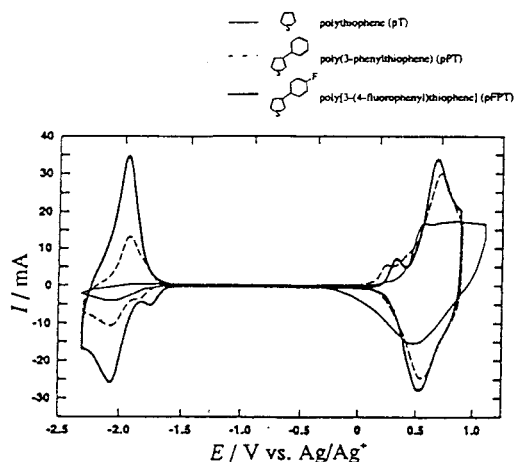


그림 6. 1M Et₄NBF₄/acetonitrile 용액에서 pT (가선), pPT (점선), pFPT (굵은 선)의 CV곡선.

으로 type I에 비해 2배 증가한다. Type III는 정극 및 부극 각각에 p형 도핑이 가능한 polythiophene 유도체막을 이용한 비대칭형 캐패시터이다. 부극에 n형 도핑과 정극에 p형 도핑으로부터 전하의 축적

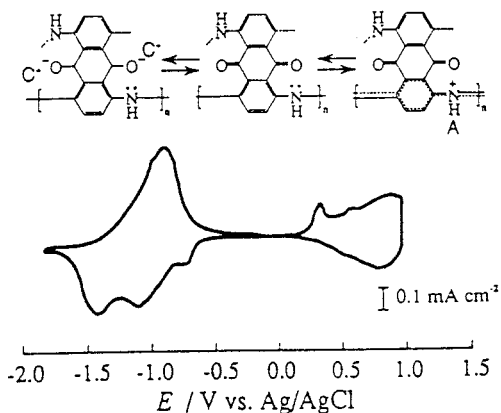


그림 7. 0.1 M Et₄NClO₄/PC에서 얻은 pDAAQ의 CV 곡선.

과 방출이 가능하다. 작동전압은 약 3 V, 에너지밀도는 25~45 Wh/kg으로 알려져 있다(그림 6).

최근에는 K. Naoi 등이 poly(1,5-diaminoanthraquinone)(pDAAQ)을 이용하여 전도성 고분자 주체의 π 전자의 레독스와 다른 종류의 레독스를 조합한 새로운 형태의 캐패시터를 제안하였다. PC용액에서 pDAAQ의 CV곡선을 그림 7에 나타내었다. +전위에서 π 전자 레독스 전류와 -전위에서 quinone의 레독스에 의한 전류가 얻어지며 3 V의 전위창에서 전기화학적으로 안정하고 전기전도도 $10^{-1} \sim 10^0$ S/cm, 에너지밀도 30 Wh/kg, 동력밀도 13,500 W/kg에 달한다고 알려져 있다.

4. 결 론

최근 정보산업의 발전과 더불어 그 동력원인 에너

지 디바이스(energy device)인 전지 및 캐패시터 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 에너지 디바이스를 구성하는 재료로서 고분자의 중요성이 점차 크게 부각되고 있는 것을 고려한다면 CV는 이러한 에너지 디바이스를 구성하고 있는 소재의 전기화학적 특성 및 성능분석에 핵심적인 장비로 그 중요성이 점차 증가하고 있다. 본 원고를 계기로 CV가 고분자의 전기화학적 제반 물성 분석에 점차 더 많이 활용되기를 바라며, 이를 기초로 한 고분자계의 우수한 전기화학 소재가 많이 연구되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. P. T. Kissinger, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", p. 86, Marcel Dekker, 1984.
2. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
3. M. H. Hulbert and I. Shain, *Anal. Chem.*, **42**, 162 (1970).
4. D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 313 (1997).
5. W. R. Heineman and P. T. Kissinger, *Am. Labor.*, **14**, 29 (1982).
6. D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Peterson, and M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **60**, 290 (1983).
7. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **60**, 702 (1983).
8. K. N. Naoi, *Denki Kagaku*, **66**, 896 (1998).
9. M. D. Ingram, A. J. Pappin, F. Delalande, D. Poupard, and G. Terzulli, *Electrochem. Acta*, **43**, 1601(1998).
10. A. D. Pasquier, J. Gonzales, C. Sarrazin, and J. F. Fauvarque, *Electrochem. Soc. Proc.* 95-96, 127.