

순환 전압전류법을 이용한 전극반응 특성연구

박덕수

1. 서론

전기화학은 그 이론과 실험기법이 비교적 오래 전부터 알려져 왔으며 분석화학의 한 분야로 널리 사용되고 있다.^{1,2} 최근 들어 전자·전기공학 및 반도체공학기술과 결합되어 다양성 및 응용성이 확대되어 분석화학 분야 뿐 아니라 유기, 무기 및 고분자 재료합성, 박막 제조, 화학 및 바이오센서 개발, 배터리 및 에너지 변환장치, 디스플레이 재료 등의 분야에서 그 수요가 급격히 증대되고 있다. 전기화학을 이용한 분석법은 크게 전압전류법 (voltammetry), 전위차법 (potentiometry), 전기량법 (coulometry), 및 전도도법 (conductometry), 임피던스법 (impedance spectroscopy)으로 구별할 수 있다. 전압전류법의 하나인 순환전압전류법 (cyclic voltammetry)은 전기화학 측정법 중 가장 기본적인 기술로 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 전기화학 분석법으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 전압전류법은 작업전극에 전압을 가하면서 발생하는 전류를 모니터링하는 방법이다. 전류의 크기 및 전류가 흐르는 전압의 위치를 이용하여 분석물질에 대한 정량 및 정성적인 정보와 아울러 반응 메커니즘을 유추하고 전기화학적 고분자 합성 및 특성평가에도 이용할 수 있다. 본 총설에서는 순환전압전류법의 기본적인 원리와 아울러 순환전압전류법을 이용한 실제적인 응용에 대해 설명하고자 한다.

2. 순환전압전류법의 원리

순환전압전류법은 전극반응이 일어나는 작업전극 (working electrode)에 전압을 일정속도로 주사 (sweep)하여 작업전극의 퍼텐셜에너지를 변화시키고, 작업전극의 퍼텐셜에너지 변화에 따라 용액 중에 녹아 있는 시료가 산화 또는 환원된다. 시료의 산화 또는 환원 시 전류가 흐르게 되며, 전압에 따른 전류변화를 나타낸 것을 전압전류곡선 (cyclic voltammogram)이라 한다. 작업전극에 가하는 전압의 형태는 **그림 1(A)**와 같다.

초기전위 ($E_{initial}$)에서 전위를 일정한 속도로 정방향 (a)으로 주사하고, 변환전위 (b)에서 전압의 주사 방향을 반대로 바꾸어 (c) 초기전위 (d) 또는 다른 전위로 전압을 주사하여 1번의 전압순환 (potential cycling)을 완성한다. 필요에 따라서 주어진 전위범위를 여러 번 순환할 수 있으며 (점선 부분) 전압의 주사 방향, 초기전위, 변환전위는 실험의 목적



박덕수

1985 부산대학교 화학과 (이학사)
1994 부산대학교 화학과 (이학박사)
1995~ New Mexico State University
1996 화학과 (Post-Doc.)
1996~ 부산대학교 기초과학연구소
현재 연구원

Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry

부산대학교 기초과학연구소 (Deog Su Park, Research Institute for Basic Sciences, Pusan National University, Busan 609-735, Korea) e-mail:dsupark@pusan.ac.kr

과 방법에 따라 적당하게 정한다. 순환전압전류법은 전압을 정방향 뿐 아니라 역방향으로 전압을 주사하므로 정방향 전압주사 동안에 형성된 생성물의 전기화학적, 화학적 특성을 역방향 전압주사에서 바로 확인이 가능하므로 다양한 정보를 간단하게 얻을 수 있다. 일반적으로 용매, 지지전해질, 전극을 선택한 다음, 용매 또는 지지전해질의 분해가 일어나지 않는 최대의 전압범위 (potential range)를 순환시켜 시료의 산화환원 전위 및 전류의 크기를 확인한 후 전압의 주사 방향, 초기전위, 변환전위를 정한다. **그림**

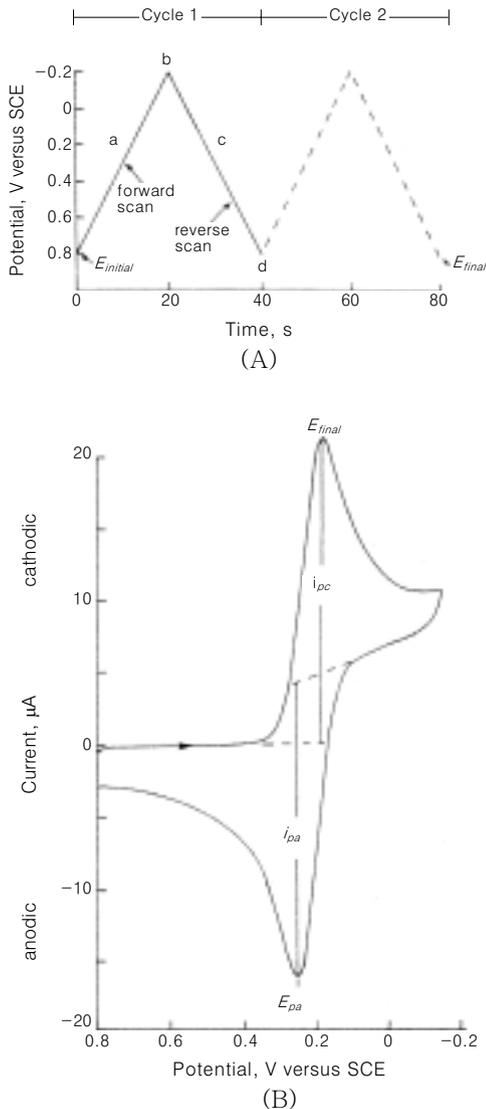


그림 1. 순환전압전류법에서의 전압주사 형태 (A)와 순환 전압전류곡선 (B).

1(B)는 백금전극을 작업전극으로 하여 0.1 M KCl 지지전해질에 녹인 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ 의 전압전류곡선을 나타낸 것이다. E_{pa} 와 E_{pc} 및 i_{pa} 와 i_{pc} 는 각각 산화환원종의 산화환원 전위 및 산화환원 전류를 나타낸다. $K_3Fe(CN)_6$ 의 전자전달반응은 전기화학적으로 가역적인 과정이며, 전극반응이 가역적일 경우 전극전위는 다음의 Nernst 식(1)으로 나타난다.

$$O + ne = R$$

$$E = E^{0'} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[R]}{[O]} \quad (1)$$

[R]과 [O]는 작업전극 표면에서의 환원종 및 산화종의 농도를 나타내며, $E^{0'}$ 는 전극의 형식전위 (formal potential of electrode), n 은 반응에 참여하는 전자수를 나타낸다.

전극반응이 가역적인 경우 전극의 형식전위는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2)$$

반응에 참여하는 전자수 (n)도 가역적일 경우, 다음의 식에 따라 구할 수 있다. 1전자 가역반응이면 이론적으로 ΔE_p 는 29 mV, 2전자 가역반응이면 약 60 mV 값을 갖는다.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} V \quad (3)$$

그러나 반응이 비록 가역적일지라도 전극의 종류나 전극의 표면상태, 용매 및 전해질의 종류 등에 따라 ΔE_p 가 이론적인 값에서 벗어나게 된다. 따라서 적절한 전극선택과 더불어 전극표면을 물리적, 화학적 또는 전기화학적으로 충분히 전처리한 다음 전기화학적인 실험을 수행하여 이론적인 값에 접근한 측정값을 얻도록 한다.

가역적인 전극반응계에서 발생하는 피크 전류 (i_p , ampere)는 다음과 같이 Randles-Sevcik 식으로 나타난다. n 은 전자수, A 는 전극의 면적 (cm^2), D 는 확산계수 (cm^2/s), C 는 용액의 농도 (mol/cm^3), v 는 전압주사속도 (V/s)를 각각 나타낸다.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4)$$

(4)식을 살펴보면 i_p 는 C 에 비례하므로 순환전압전류곡선을 이용하여 물질의 정량이 가능하다. 순환전압전류법은 상대적으로 고농도 ($\sim 10^{-5}$ M) 범위의 정량이 가능한 단점이 있으나, 간단한 방법으로 농도를 구할 수 있는 이점이 있다.

순환전압전류법에서 흐르는 전류는 전극표면에서 물질의 농도차에 따른 확산전류를 측정한다. 그러나 확산전류 뿐 아니라 흡착전류, 촉매전류 등도 전극 반응의 특성에 따라 흐를 수 있다. (4)식에 의해 i_p

vs. $v^{1/2}$ 를 plot 할 경우 직선적이면 전극반응은 확산 지배 과정임을 나타내며, 기울기로부터 산화환원종의 확산계수 (D)를 구할 수 있다. **그림 2**는 주사 속도 변화에 따른 $K_3Fe(CN)_6$ 의 전류변화(i_p)를 살펴본 것이다. $v^{1/2}$ 과 이 직선관계를 나타내므로 전극 반응은 확산 지배 반응이며 기울기로부터 $K_3Fe(CN)_6$ 의 확산계수를 구할 수 있다.

전극반응은 전자전달 반응의 가역성 여부에 따라 가역 (reversible), 준가역 (quasi-reversible), 비가역 (irreversible) 반응으로 크게 구별할 수 있는데 ΔE_p 와 i_{pa} 와 i_{pc} 의 존재여부에 따라 순환전압전류법으로 쉽게 판정이 가능하다. 가역적인 경우 ΔE_p 는 (3)식을 만족하는 값은 가지며, 준가역일 경우에는 ΔE_p 는 (3)식의 값 보다 큰 값을 가진다. 비가역 반응에서는 대응하는 산화 또는 환원전류는 생기지 않으므로 ΔE_p 는 구할 수 없다.

3. 순환전압전류법의 실험적 응용

3.1 용매, 전해질 및 작업전극의 선택

성공적인 전기화학적 실험을 위해서는 선택한 cell system의 전위범위 내에서 대상물질의 산화환원이 일어나야 한다. 사용 가능한 전위범위는 용매, 전극재질, 지지전해질의 종류 및 불순물 등에 의해 결정된다.

전기화학적 측정은 대상물질을 특정용매에 녹이는 과정으로부터 시작되며 용매에는 시료와 더불어 지지전해질을 과량 (0.1 M 이상) 녹인다. 용매를 선택하는 기준은 일반적으로 다음과 같다. 전기화학적으로 비활성이며, 전기전도도가 좋고, 화학적으로 안정하며, 용해도가 적당하고, 고순도를 상대적으로 쉽게 얻을 수 있어야 한다. 수용액은 수소의 환원 및 물의 산화에 의해 전위범위가 상대적으로 좁지만 비수용매는 적당한 지지전해질 (tetra-alkylammonium salt)을 사용하면 넓은 범위의 전위범위를 얻을 수 있다. 그러나 비수용매의 경우 미량 존재하는 물과 불순물에 의해 쉽게 오염되어 측정에 심각한 영향을 주므로 비수용매 취급 시 수분과 불순물의 집적을 최대한 차단하는 것이 중요하다. **그림 3**에 수용액, 비수용액, 지지전해질의 종류 및 전극재질에 따른 전위범위를 나타내었다.¹

3.2 전극반응 메커니즘의 추정

순환전압전류법을 이용하여 얻을 수 있는 중요한

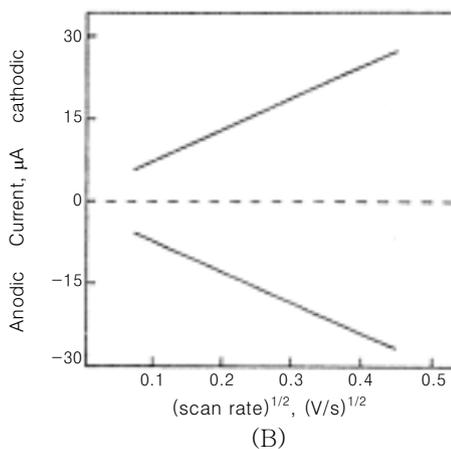
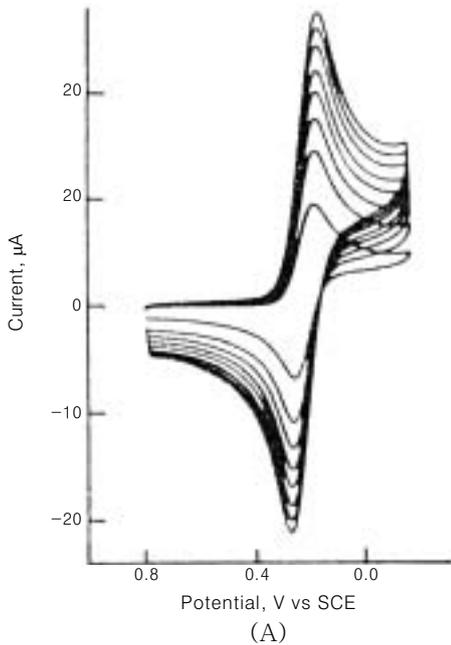


그림 2. 가역반응에서의 $v^{1/2}$ 의 변화에 따른 전압전류곡선 (A) 및 전류변화 그래프 (B).

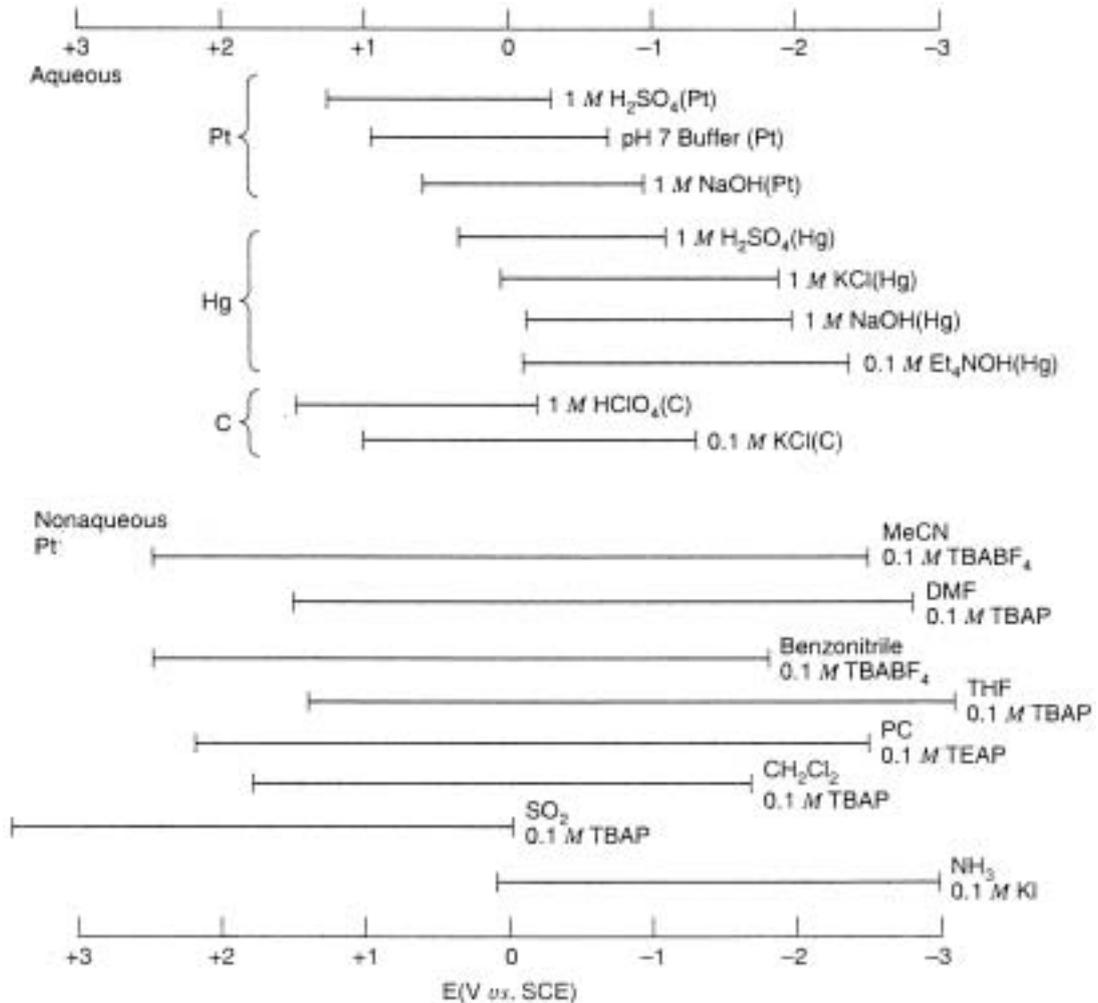


그림 3. 용매, 전극재료 및 지지전해질의 종류에 따른 사용 가능한 전압범위.

정보 중의 하나는 전극반응 메커니즘을 추정할 수 있다는 점이다. 순환전압전류법을 이용한 전극반응 메커니즘은 일반적으로 두 가지 수단을 통하여 추정한다. 첫째는 산화환원 전위를 이용하는 것이다. 산화환원 전위는 물질에 따라 고유한 값을 가지며, 따라서 산화환원 시 발생하는 전위와 물질의 작용기를 관련지으면 전극반응의 일차적인 정보를 얻을 수 있다. 작용기의 산화환원 전위에 대한 정보는 많이 알려져 있으며, 물질의 구조적 특성, 전극재질 및 용매의 종류에 따라 얼마 정도는 이동이 일어난다.

그리고 전압의 주사방향을 바꾸거나 전압 주사범위를 조금씩 늘려가면서 산화환원 전류를 관찰하는 것도 메커니즘을 추정하는데 도움이 된다. 전압의

주사방향을 바꾸거나 주사범위를 늘리면 특정전위에서 나타나는 산화환원 전류가 산화 후 나타나는지 또는 환원 후 나타나는지를 알 수 있을 뿐 아니라, 서로 짝을 이루는 산화환원 전류를 구분할 수 있다.

전극반응 메커니즘을 추정하는 두 번째 수단은 전압주사속도 (ν) 변화에 따른 i_{pa}/i_{pc} 를 알아보는 것이다. 일반적인 화학반응은 균일상의 용액 내에서만 일어나는 것이 대부분이지만, 전기화학적 반응은 전극/용액 계면과 같이 불균일상 계면에서 전자이동에 의한 반응과 더불어 용액상에서의 균일상 반응이 함께 일어난다는 것이 다른점이다. 전기화학적으로 가역적인 전자전달만이 일어나는 반응, 전자전달 반응 후 화학반응이 수반되는 반응, 화학반

응 후 전자전달 반응이 일어나는 경우 등 여러 가지 반응이 일어난다. 전기화학반응에서 전극/용액 계면 및 용액에서 일어나는 전극반응 (electrode reaction, E)과 화학반응 (chemical reaction, C)의 형태 중 중요한 반응 몇 가지와 반응 메커니즘을 유추할 수 있는 i_p 와 v 의 관계 특성을 간단히 요약하면 표 1과 같다.

3.3 고분자 변성전극의 제조 및 응용

1970년대 후반 전극표면에 고분자를 입힌 변성 전극 (modified electrode)이³ 보고된 이후 고분자의 다양한 특성 및 응용성으로 인해 고분자 변성전극에 대한 연구가 현재 활발하게 진행되고 있다. 고분자는 화학적, 전기화학적으로 안정하고, 작용기를 다양하게 도입할 수 있을 뿐 아니라 두께 조절과 용해도 조절이 용이하기 때문에, 새로운 형태의 기능성 분자집합체로 활용이 가능하다. 전극표면에 변성시키는 고분자는 크게 redox polymer, ion-exchange and coordinating polymer 그리고

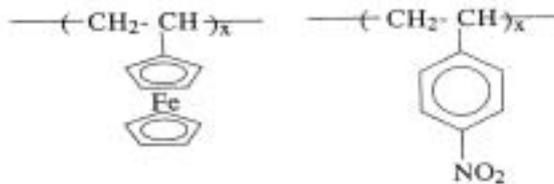
electronically conductive polymer로 구분할 수 있다 (그림 4).²

Redox polymer는 poly(vinylferrocene)과 같이 고분자 내에 전자전달 반응을 할 수 있는 작용

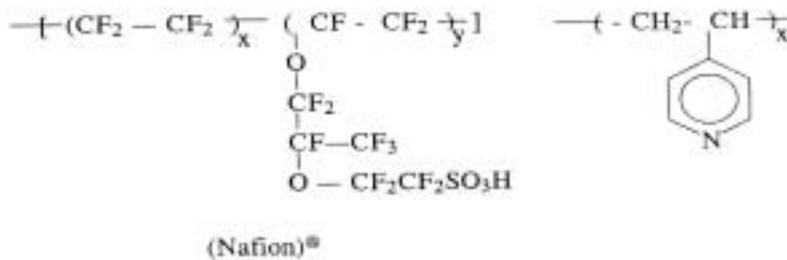
표 1. 전극반응 메커니즘에 따른 i_p 와 v 의 특성 변화

반응 메커니즘	i_p 와 v 의 관계 특성
CE 메커니즘 C: Y \rightleftharpoons O E: O + ne \rightleftharpoons R	a. v 증가하면 $i_{pc}/v^{1/2}$ 감소한다.
CE 메커니즘 E: O + ne \rightleftharpoons R C: R \rightleftharpoons Z	a. v 증가하면 $ i_{pa}/i_{pc} $ 커지며 항상 1보다 크거나 같다.
catalytic 메커니즘 E: O + ne \rightleftharpoons R C: R + Z \rightarrow O	a. v 증가하면 $i_{pc}/v^{1/2}$ 감소한다. b. $ i_{pa}/i_{pc} \ll 1$
ECE 메커니즘 E: O + n ₁ e \rightleftharpoons R C: R \rightarrow O' E: O' + n ₂ e \rightleftharpoons R'	a. v 증가하면 $i_{pc}/v^{1/2}$ 이 일정하지 않다. b. $ i_{pc}/v^{1/2} $ (low v) > $ i_{pc}/v^{1/2} $ (low v) c. v 증가하면 $ i_{pa}/i_{pc} $ 커진다.

Redox Polymers



Ion-Exchange and Coordinating Polymer



Electronically Conductive Polymers

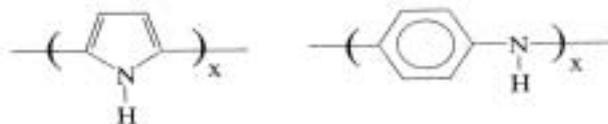


그림 4. 고분자 변성전극에 사용되는 고분자 재료.

기가 포함되어 있는 고분자이다. Ion-exchange and coordinating polymer는 그 자체로는 전기화학적으로 비활성이지만 전기화학적으로 활성을 가지는 다른 분자들과 상호작용을 하여 전기화학적으로 활성을 가지게 된다. 마지막으로 electronically conductive polymer는 전기전도가 가능한 유기 또는 무기 고분자이다. 각 고분자의 물리화학적 특성에 따라 연구 목적에 적당한 고분자를 선택하여 고분자 변성전극을 제작한다.

전극표면에 고분자를 변성시키는 방법은 dip coating, spin coating, electrochemical film coating 등의 방법이 주로 사용된다. Dip coating은 고분자를 용매에 녹인 다음 전극을 담근 후 건조시켜 사용한다. Dip coating은 방법이 간단한 반면에 필름 두께를 조절하기 힘든 단점이 있다. Spin coating은 현재 가장 많이 사용하고 있는 방법이며 필름 두께를 균일하게 조절할 수 있다. Electrochemical film coating은 전기화학적으로 활성인 단량체를 용액에 녹인 다음, 단량체의 산화전위를 가하여 전극표면에 전도성 고분자 필름을 입힌다. 전도성 고분자 필름을 전극면에 입힐 때 일정전압을 가하는 정전위법, 일정전류를 가하는 정전류법 및 순환전압 전류법을 사용한다. 전기화학적인 고분자 변성법은 단량체를 산화시킬 때 가하는 전위, 전류를 가하는 시간조절 또는 전압주사 횟수를 조절하면 필름을 원하는 두께로 균일하게 형성시킬 수 있다. 전도성 고분자는 dopant의 종류에 따라 전도도가 변하므로 dopant를 달리하여 전도도를 조절한다. 전기화학적으로 전도성 고분자를 전극면에 입힐 경우 다양한 지지전해질을 사용하면 dopant를 변화시킬 수 있어 전도성

고분자의 전도도를 조절할 수 있는 장점이 있다.

고분자를 이용하여 전극표면을 변성시킨 다음, 실험의 목적에 따라 전기화학적인 여러 가지 방법들을 이용하여 고분자 변성전극의 전기화학적인 특성을 조사한다. 이 경우 순환전압전류법을 먼저 수행하는 가장 효과적인 수단이다. 순환전압전류법을 이용하여 산화환원 전위와 전류를 확인하고, 아울러 가역성과 고분자의 전기화학적인 안정성 및 고분자의 분해전위와 다른 대상물질 (금속이온, 유기물, 무기물, 생체물질 등)과의 반응성을 조사한다. 이러한 데이터를 이용하여 고분자 변성전극에 대한 디바이스 적용가능성을 확인한 다음, 실험목적에 적당한 전기화학적 기법을 이용하여 구체적인 실험을 실시한다. 고분자 변성전극은 화학 및 바이오센서의 감응물질 또는 지지체, 디스플레이 재료, 밧데리 전극물질 등의 분야에서 활발하게 이용되고 있어 새로운 형태의 디바이스 개발에 커다란 기여를 할 것으로 판단되며, 순환전압전류법은 이러한 시도에 기본적인 자료를 충분히 제공할 것이다.

참고문헌

1. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 2001.
2. P. T. Kissinger and W.R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1996.
3. A. Merz and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3223 (1978).