

순환 전압전류법의 기초

신가윤¹ · 엄완식¹ · 유동재¹ · 강석우¹ · 김은비¹ · 김현우^{1,2,+}

Fundamentals of cyclic voltammetry

Ka Yoon Shin¹, Wansik Oum¹, Dong Jae Yu¹, Sukwoo Kang¹, Eun Bi Kim¹, and Hyoun Woo Kim^{1,2,+}

Abstract

Cyclic voltammetry (CV) is a powerful electrochemical measurement technique that can determine redoxable substances in a solution. The advantage of CV is that we can observe redox behavior over a wide potential range in a short time. Because of its practicality and versatility, CV is used not only in electrochemistry but also in various fields of chemistry, such as inorganic chemistry, organic chemistry, and biochemistry. As technology advances and the popularity of CV grows, the need for trained electrochemists also increases. However, most students do not receive formal training in these technologies as part of their curriculum. There are few concise and accessible resources for learning CV. Therefore, this manuscript provides a brief introduction to cyclic voltammetry to aid readers in collecting and interpreting useful data from cyclic voltammograms.

Keywords : Electrochemistry, Inorganic chemistry, Cyclic voltammetry, Cyclic voltammogram.

1. 서 론

전기화학은 전극과 물질 사이의 전자 전달과 관련된 반응을 조사하는 학문으로써, 21세기 각광받는 과학 기술인 가스 센서, 이차전지, 마이크로 전기장치 등의 기반이 된다 [1]. 비교적 오랜 역사를 가진 화학의 한 핵심 분야로 자리 잡은 오래된 과학이나, 1950년대 이후 급속도로 발전하고 있다.

기술이 빠르게 발전하는 만큼 훈련된 전기화학자의 필요성이 높아지고 있지만, 순환 전압 전류 측정법에 대한 간결하고 접근하기 쉬운 설명서가 거의 없다 [2-5]. 많은 학생들이 교과 과정의 일부로 순환 전압 전류 측정법에 대한 교육을 정식으로 받지 못하고 있기 때문에 관련 실험 및 연구에 직면했을 때 어디서부터 시작해야 하는지에 어려움을 겪고 있다. 따라서, 본 원

고에서는 독자의 데이터 수집 및 해석을 돕기 위해 전기화학의 기본 개념과 Cyclic voltammetry (CV)의 원리를 설명하고자 한다.

2. 원 리

2.1 전기화학

전기화학은 전자 전달과 관련된 반응을 조사하는 강력한 도구로써 전자의 흐름을 화학적 변화와 연관시킨다. 무기화학에서의 화학적 변화는 금속 복합체의 산화 환원 반응 결과이다. 즉, 전기화학 분석을 통해 전자의 흐름에 따른 산화 환원 반응을 조사한다.

전기화학적 산화 환원 반응을 이해하기에 앞서, 화학적 환원과 전기화학적 환원의 차이를 알아보자. 이해를 돕기 위해 페로세늄 $[\text{Fe}(\text{C}_p)_2]^+$ (약칭: Fc^+)과 페로센 $[\text{Fe}(\text{C}_p)_2]$ (약칭: Fc)을 예로 들어 페로세늄이 페로센으로 환원되는 것을 고려해보자. 화학적 환원에서 $[\text{Co}(\text{C}_p^*)_2]$ 이 Fc^+ 을 환원시키는 이유는 무엇일까? 이는 Fc^+ 의 점유되지 않은 가장 높은 에너지 준위인 Fc^+ 의 점유되지 않은 가장 낮은 분자 궤도 (LUMO) 에너지가 $[\text{Co}(\text{C}_p^*)_2]$ 의 점유되어 있는 가장 높은 분자 궤도 에너지 (HOMO)에 비해 낮기 때문이다. 따라서 더 높은 에너지 궤도를 갖는 $[\text{Co}(\text{C}_p^*)_2]$ 내의 전자가 더 낮은 에너지 궤도인 Fc^+ 로 이동한다. 용액 내에서 두 분자 사이의 전자 이동은 열역학적으로 선호되며, 이 반응의 구동력은 에너지 준위의 차이이다.

¹ 한양대학교 신소재공학부(Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University)

222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea

² 한양대학교 산업과학연구소 (The Research Institute of Industrial Science, Hanyang University)

222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea

⁺Corresponding author: hyounwoo@hanyang.ac.kr

(Received: Oct. 18, 2021, Revised : Oct. 26, 2021, Accepted : Nov. 15, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

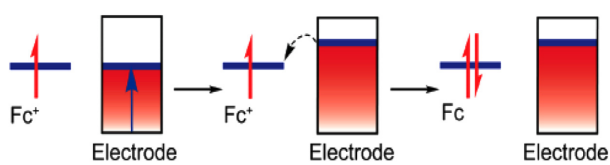


Fig. 1. Heterogeneous reduction of Fc^+ to Fc . The energy of the electrons in the electrode is controlled by the potentiostat; their energy can be increased until electron transfer becomes favorable. Reproduced from ref. 6 with permission from ACS, Copyright 2021.

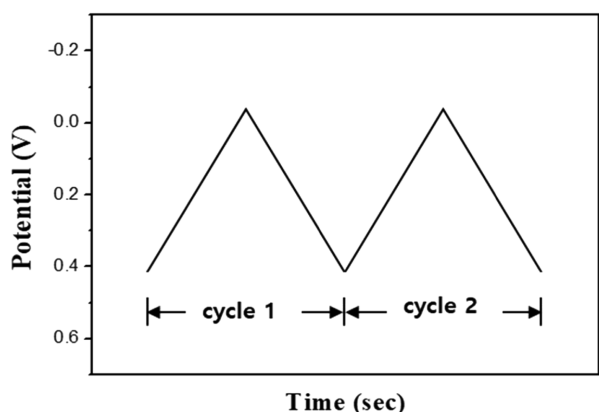


Fig. 2. Scanning of potentials in cyclic voltammetry.

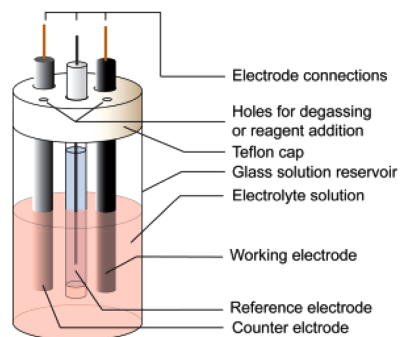


Fig. 3. Schematic representation of an electrochemical cell for CV experiments. Reproduced from ref. 6 with permission from ACS, Copyright 2021.

전기화학적 환원에서 Fc^+ 는 전극으로부터 이중 전자를 전달받아 환원된다. 그렇다면 전기화학적 환원의 구동력은 무엇일까? 전기화학적 산화 환원 반응은 외부 전원 (예를 들어, potentiostat)을 이용하여 전극에 전압을 인가함으로써 이루어진다. 전극 물질로써 주로 백금, 금, 수은, 유리상 탄소 등이 사용되며 이들은 모두 전기 전도체이다 [6]. Fig. 1과 같이 전극의 전자가 Fc^+ 의 LUMO 준위 (가장 낮은 에너지 상태)보다 높은 에너지를 가질 때, 전극의 전자가 Fc^+ 로 이동한다. 이때, 전극 내 전자의 에너지는 외부 전원을 통해 조절 할 수 있다. 따라서, 이 전기화학적 반응의 구동력은 전극과 Fc^+ LUMO사이의 에너지 차이라고

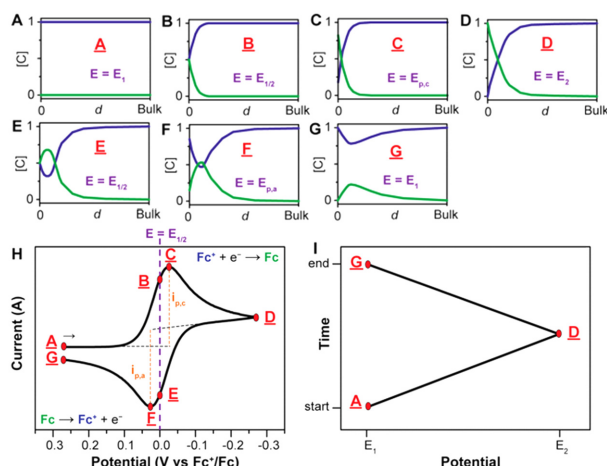


Fig. 4. (A–G): Concentration profiles (mM) for Fc^+ (blue) and Fc (green) as a function of the distance from the electrode (d , from the electrode surface to the bulk solution, e.g. 0.5 mm) at various points during the voltammogram. (H): Voltammogram of the reversible reduction of a 1 mM Fc^+ solution to Fc , at a scan rate of 100 mV s^{-1} . (I): Applied potential as a function of time for a generic cyclic voltammetry experiment, with the initial, switching, and end potentials represented (A, D, and G respectively). Reproduced from ref. 6 with permission from ACS, Copyright 2021.

할 수 있다.

- 화학적 환원제를 이용한 전자의 이동(화학적 환원)
 $Fc^+ + [C_0(C_p^*)] \rightleftharpoons Fc + [C_0(C_p^*)]^+$
- 전극을 이용한 전자의 이동(전기화학적 환원)
 $Fc^+ + \text{전자-} \rightleftharpoons Fc$

2.2 순환 전압 전류 측정법

순환 전압 전류 측정 (cyclic voltammetry, CV)은 전기적 활성 화학종 (전기 자극에 반응하는 종)의 산화 환원 반응을 연구하는 강력하고 널리 사용되는 전기화학 기술이다. 측정의 용이성과 다용도성으로 인해 전기 화학뿐만 아니라 화학의 여러 분야에서 사용되고 있다.

2.2.1 순환 전압 전류 측정의 기초

CV 실험은 전위를 가하는 전위 가변기와 전해조로 구성된다. 전위 가변기를 이용하여 전극의 전위를 (+) 혹은 (-)로 변화시키며, 이것을 전위의 주사 (scanning)라고 한다. Fig. 2와 같이 전극 전위를 일정 범위 내에서 특정 주사 속도로 왕복시키면, 어떤 물질의 산화 환원 반응에 의한 반응 전류를 측정할 수 있다. 이 반응 전류로부터 그 물질에 대한 다양한 데이터를 얻을 수 있다. 이러한 실험 방법을 순환 전압 전류 측정이라고 하며, 이때 얻어진 곡선을 Cyclic voltammogram (CV 곡선) 이라고 한다. Fig. 3은 순환 전압 전류 측정법을 포함한 일반적인 전기화

학 실험에서 사용되는 삼전극 실험을 나타낸다. 전해액이 포함된 전해조는 3개의 서로 다른 전극으로 구성되는데, 기준 전극 (reference electrode), 작업 전극 (working electrode), 반대 전극 (counter electrode)이 있다. 기준 전극은 작업 전극에 전위 주사 시 기준이 되는 전극이다. 전기 화학 실험에서는 기준 전극에 대한 작업 전극의 전위를 얼마나 정확하게 측정할 수 있는지가 매우 중요하다. 하지만 용액 내에 전류가 흐르게 되면 IR 강하에 의해 용액 내에서 전압이 소비되어 감소하게 된다. 그 결과, 전압이 흔들리는 현상이 발생하며 전류가 흐를 때 전위가 바뀌게 된다. 이러한 IR 강하를 피하고자 기준 전극과 작업 전극 사이에 아주 적은 양의 전류만을 흘려주며 작업 전극의 전위를 측정한다. 전류의 대부분은 작업 전극과 반대 전극 사이로 흘러가며, 이때의 작업 전극과 반대 전극 사이의 전류를 측정하여 CV곡선을 얻는다. 이때, CV 곡선의 x 축은 인가된 전위 (E)를 나타내고, y축은 반응 전류 (i)를 나타낸다.

2.2.2 CV 곡선 거동

CV 곡선의 거동은 전극 표면 근처의 화학종들의 농도 변화에 의존한다. CV 곡선의 모양을 이해하기 위해 산화종과 환원종 사이의 평형을 고려해보자. 이 평형은 Nernst 방정식으로 설명된다. Nernst 방정식은 용액 내 화학종들의 농도 변화 또는 전극 전위의 변화에 따른 시스템의 반응을 예측할 수 있도록 하며, 그 식은 아래와 같다.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red}$$

이때, E^0 , R, n, F, Ox, Red는 각각 표준 기전력, 기체 상수, 반응에 참여한 전자 수, 패러데이 상수, 산화종과 환원종의 상대 활동도를 나타낸다.

Fig. 4에서 CV 곡선의 거동을 자세히 설명하기 위해 다시 한번 페로세늄 (F_c^+) 용액과 페로센 (F_c)을 예로 들었다. CV 곡선은 전극 표면 근처의 F_c^+ 와 F_c 농도 변화에 의존한다. 전극 표면으로부터의 거리에 따른 F_c^+ 와 F_c 농도는 인가된 전위와 화학종들이 벌크 용액 내에서 이동하는 방식에 따라 달라진다. 전위가 Fig. 4의 A 지점부터 D 지점까지 음의 방향으로 스캔 됨에 따라, 전극 표면 근처에서 F_c^+ 가 F_c 로 환원되면서 꾸준히 고갈된다. 전극 표면 근처에서 환원된 F_c 를 포함하는 용액 부피, 즉, 확산층은 스캔을 지속하는 동안 계속 증가하며, 이는 전극으로의 F_c^+ 물질 전달 (mass transport) 속도를 느리게 만든다. 이때, 전극 표면 근처에서 F_c^+ 의 농도가 감소하기 전까지 환원 전류는 급격하게 증가하게 되고 (A → C), 환원피크전류 (i_p)에 도달하게 된다 (지점 C). 더 큰 음의 전위로 스캔하면 벌크 용액 내에서 전극 표면으로의 F_c^+ 확산 속도가 느려지고, 스캔이 계속됨에 따라 전류가 감소한다 (C → D). 이것이 바로 C 지점에서 최대 음극 전류 (i_p)가 관찰되는 이유이며, 최대 음극 전류는 F_c^+ 의

벌크 용액 내에서 확산을 통한 전달에 의해 결정됨을 알 수 있다. 스위칭 전위 (D)에 도달하면 스캔 방향이 반전되고, 전위가 양으로 인가된다. 전극 표면에 존재하는 F_c 는 인가된 전위가 양으로 커짐에 따라 다시 F_c^+ 로 산화된다. 결과적으로, 위치에 따른 F_c^+ 과 F_c 농도 그래프는 분석물의 확산으로 인해 분리된다. 전위 주사 시 전류의 거동은 전극 표면 근처에서의 산화종과 환원종의 농도 분포를 조사함으로써 예측할 수 있다. 전류밀도는 화학종의 농도 기울기에 비례하며 그 식은 아래와 같다.

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

이때, n, F, D, C, x는 각각 반응에 참여한 전자 수, 패러데이 상수, 확산계수, 화학종의 농도, 전극 표면에서의 거리를 나타낸다. Fig. 4의 지점 A는 전극 표면에서의 거리가 0이기 때문에 전류밀도 (i)는 0이다. 전위를 음의 방향으로 주사함에 따라 농도 기울기가 증가하여 환원 전류도 증가하게 되고 (A → C) 더 크게 음의 방향으로 주사하게 되면 전극 근처의 F_c^+ 가 환원되어 농도가 감소함에 따라 전극 근처에서의 F_c^+ 가 소진되어 환원 전류가 감소한다 (C → D).

2.2.3 주사 속도의 중요성

순환 전압 전류 실험에서 주사 속도 (scan rate)는 인가된 전위가 주사되는 속도를 제어한다. 스캔 속도가 빠를수록 확산층의 크기가 감소하며, 결과적으로 더 높은 전류값을 얻을 수 있다 [7,8]. 자유롭게 확산하는 산화 환원종을 포함하는 전기화학적으로 가역적인 전자 전달의 경우, Randles-Sevcik 방정식을 통해 피크 전류 (i_p)가 스캔 속도의 제곱근에 따라 어떻게 선형적으로 증가하는지 알 수 있으며 그 식은 아래와 같다.

$$i_p = 0.446nFAC_0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2}$$

이때, n은 반응에 참여하는 전자의 개수, A는 전극 표면적, C_0 은 분석물의 벌크 농도, v는 주사 속도, D_0 는 확산계수이다.

3. 결 론

순환 전압 전류 측정법은 측정의 용이성과 다용도성으로 인해 전기 화학뿐만 아니라 화학의 여러 분야에서 사용되고 있다. 전극의 전위를 일정 범위 내에서 특정 주사 속도로 왕복시킴으로써 어떠한 물질의 산화 환원 반응에 따른 반응 전류를 측정할 수 있다. 순환 전압 전류 측정의 결과로 얻은 CV 곡선으로부터 우리는 다양한 정보를 얻을 수 있다. 본 원고를 통해 많은 독자들이 순환 전류 측정의 기본 개념과 원리를 이해하기를 바란다.

감사의 글

This work was supported by the Technology Innovation Program (20013726) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea).

REFERENCES

- [1] C. S. Jung, *Electromigration chemistry-Introduction to electrochemistry*, A-Jin Publishing Co. pp. 3-4, Seoul, Korea, 2006.
- [2] G. Baca and A. L. Dennis, "Electrochemistry in a nutshell A general chemistry experiment", *J. Chem. Educ.*, Vol. 55, No. 12, pp. 804-806, 1978.
- [3] L. R. Faulkner, "Understanding electrochemistry: Some distinctive concepts", *J. Chem. Educ.*, Vol. 60, No. 4, pp. 262-264, 1983.
- [4] P. Moran and, E. Gileadi, "Alleviating the common confusion caused by polarity in electrochemistry", *J. Chem. Educ.*, Vol. 66, No. 11, pp. 912-916, 1989.
- [5] V. I. Birss and D. R. Truax, "An effective approach to teaching electrochemistry", *J. Chem. Educ.*, Vol. 67, No. 5, pp. 403-409, 1990.
- [6] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry", *J. Chem. Educ.*, Vol. 95, No. 2, pp. 194-206, 2018.
- [7] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Fundamentals and applications: Electrochemical methods*, John Wiley & Sons in Hoboken, pp. 580-632, NJ, USA, 2001.
- [8] J. M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry*, John Wiley & Sons in Hoboken, pp. 2-5, NJ, USA, 2006.