

Basic of Cyclic Voltammetry

Voltammetry 실험에서는 관심 있는 반응이 일어나는 작업전극에 전압을 일정 속도로 주사(scan) 하고 이에 따른 전류의 변화를 측정하여 voltammogram을 얻게 됩니다. Cyclic Voltammetry는 Linear Sweep Voltammetry(LSV)와 같은 방식으로 전극에 전압을 인가하게 되는데 LSV와의 차이점은 cyclic voltammetry 실험에서는 아래 그림1에서와 같이 작업전극의 전위를 한 방향으로 주사(scan)했다가 한 지점에서 그 전위의 방향을 반대로 바꿔 다시 초기 전위로 되돌아오면서 이때 전류의 변화를 기록하여 CV curve(cyclic voltammogram)를 얻습니다. 이러한 이유로 순환전압전류법이라고 하기도 합니다.¹⁾

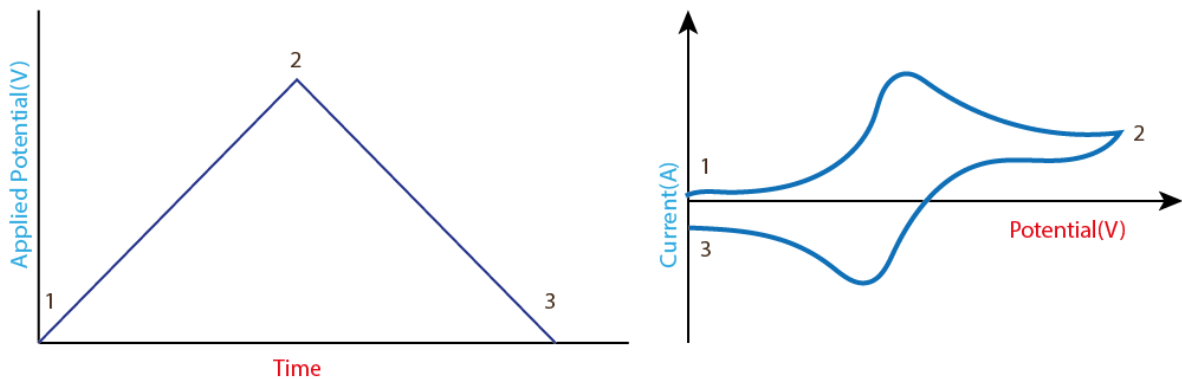


그림 1 순환전압전류법의 전압 주사 및 이에 따른 CV 곡선
(1)초기전위, (2)중간전위(역전전위), (3)최종전위

일반적으로 CV 실험을 위한 파라미터를 입력할 때 초기전위(initial potential), 중간전위(middle potential), 최종전위(final potential) 값을 입력하게 되며, 작업전극에서의 관심 물질의 산화/환원 신호를 관찰할 수 있도록 적절하게 설정하여야 합니다. 초기전위 값은 실험 목적 또는 샘플에 따라 사용자가 임의로 지정하게 되는데, 배터리와 같이 에너지가 큰 반응의 경우 패러데이 전류가 흐르지 않는 개방회로전압(OCV, open potential voltage)을 초기전위(initial potential)로 지정하기도 합니다. 다중 순환 실험을 할 경우 중간전위와 최종전위 구간을 정해진 횟수만큼 반복 주사하게 됩니다. 일반적인 CV 실험은 주사 속도(scan rate), 온도, 농도, 지지 전해질의 이온화 세기 등을 달리하며 실험하게 됩니다.

CV 실험 목적

산화/환원종의 전기화학적 거동을 살펴보고, 이로부터 산화/환원반응의 메커니즘을 규명하기 위해 기본적으로 가장 많이 사용되는 전기화학 테크닉으로 이 실험을 수행하는 주요 목적은 다음과 같습니다.

- 분석 물질의 정성 분석
물질에 따라 반응하는 전위가 다름.
- 분석 물질의 정량 분석
전류 값으로부터 농도를 정량
농도가 높을수록 전류 peak의 높이가 높아짐.
그러나, 감도가 떨어져 정량 분석에는 잘 쓰이지 않음.
- 반응물의 가역적/비가역적 반응 여부 판단 및 반응이 일어나는 전위창 확인
- 산화/환원반응에 관여하는 전자의 수
- 형식전위(formal potential)
Nernst식에서 표준전극전위 대신 형식전위를 사용하여 얻은 전위가 실험을 통해 얻은 전위와 더 잘 일치하기 때문에 표준전극전위(E^0) 대신 형식전위(E^0')를 사용함.
- 반응 메커니즘 규명
Multiple CV 실험을 통해 시간에 따른 화학적 변화를 관찰
- 확산계수(확산하는 분자의 평균 속도) 계산 가능
- 고분자의 전기화학적 중합 실험
전극 표면에 단량체로부터 전도성 고분자를 전기화학적으로 중합
- 리튬이온전지의 용량, 작동 전압의 측정 및 전지 평가 실험

CV curve의 이해

CV 실험을 통해 얻은 CV 곡선을 좀더 잘 이해하기 위해 평형상태에 놓인 계에 (-)방향으로 전위를 가하게 되면 산화종 O가 n개의 전자를 받아 환원종 R로 변하는 환원반응을 예로 들어 보겠습니다.



작업전극에 (-) 방향으로 전위가 가해지면(linear sweep) 전극 내 전자의 에너지는 높아지고 이 전자를 전극 표면에서 O가 받아 R로 환원되게 됩니다. 이때 전극 표면에서 O의 농도는 줄어 들고 용액 쪽으로부터 새로운 O가 공급되며 생성물인 R은 전극 표면에서 용액 쪽으로 이동하게 됩니다. 만약 이때 stirring을 통해 용액을 휘저어주어 전극 표면으로 O가 원활하게 공급될 수 있도록 하였다고 가정해 보겠습니다. 작업전극으로부터 멀리 떨어진 용액 쪽에서 전극 표면으로 O가 확

산되어 가는 모습과 이때의 voltammogram을 그림 2에 도식화하였습니다. 전극 표면에서의 물질 이동(mass transport)의 주요 요인은 확산에 의한 것이며, 전극으로부터 Nernst diffusion layer²⁾, δ 보다 멀리 떨어진 곳에서의 물질 이동은 대류(convection)에 영향을 받습니다.

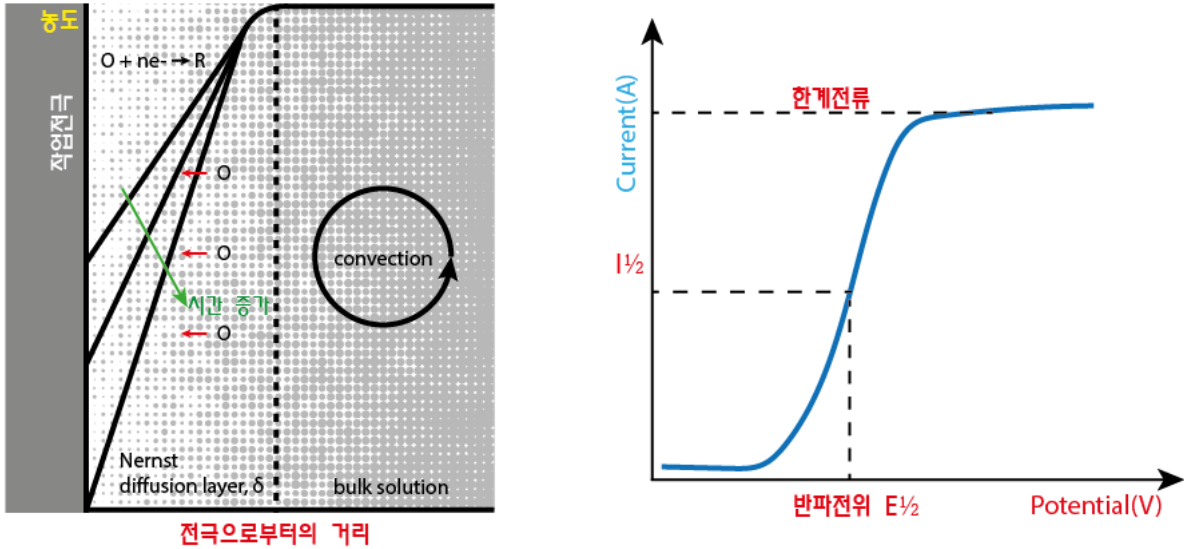


그림 2 용액을 stirring 할 때의 전극 표면에서의 O의 농도 기울기 및 이때의 voltammogram

반면, 용액을 stirring해 주지 않았을 때에는 전극 표면으로 O의 확산이 원활하게 이루어지지 않아 전극 표면에서 O의 농도가 줄어 들게 되고 이에 따라 환원반응에 의한 전류의 감소 현상이 일어나게 되어 그림 2의 S자형 한계전류 곡선과 같이 평탄한 면을 보이지 않고 어느 시점에서는 전압이 증가하여도 전류가 증가하지 않고 감소하는, 아래 그림 3과 같은 voltammogram이 얻어 집니다.

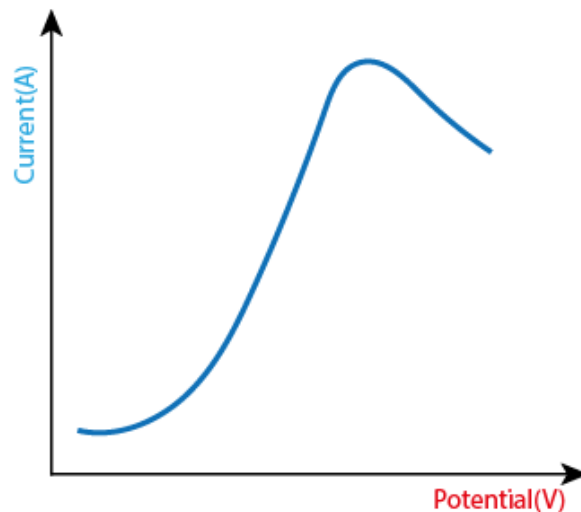


그림 3 용액을 stirring 하지 않았을 때의 voltammogram

이를 정리하면, 확산(diffusion)만이 전극 표면으로의 가장 중요한 물질 이동(mass transport)의 형

태라면 전류는 전극 표면에서의 O(또는 R)의 농도 기울기에 비례하며 아래 공식에 따릅니다. 이를 Fick의 법칙이라고 합니다.

$$i = \frac{nFAD(C_{\text{bulk}} - C_{x=0})}{\delta}$$

N : 산화/환원 반응에 참여하는 전자 수

F : Faraday 상수

A : 전극 면적

D : 전극에서 반응하는 종의 확산계수(diffusion coefficient)

C_{bulk} : bulk 용액에서의 농도

$C_{x=0}$: 전극 표면에서의 농도

δ : diffusion layer의 두께

위의 공식에서 알 수 있듯이 산화/환원반응에 의한 전류는 diffusion layer(δ)에 반비례합니다. diffusion layer(δ)는 시간이 지남에 따라 증가하고 확산 속도의 한계로 인하여 전류가 감소하기 때문에 전류 곡선은 그림 2의 한계전류(limit current) 곡선과 같은 모양을 보이지 않고 그림 3에서와 같이 peak를 갖는 전류 곡선이 얻어집니다. 그러나 용액을 stirring 하지 않더라도 microelectrode나 회전전극을 사용한다면 peak를 보이는 전류 곡선이 아니라 한계전류를 보이는 S자형 곡선과 유사한 모양의 CV 곡선을 얻을 수 있습니다.

다음은 전형적인 CV 곡선을 예로 들어 각 구간별 전극 표면에서 어떠한 반응이 일어나고 있는지에 대해 좀더 상세히 논해 보기로 하겠습니다. 먼저 CV 실험은 실험 전에 질소나 아르곤 같은 불활성기체를 cell에 넣어넣어주어 용존산소를 제거하는 과정을 거치며 CV 실험을 할 때에는 gas 공급을 중지하고 용액을 stirring하지 않은 상태에서 실험을 하게 됩니다. 그림 4는 전형적인 CV 곡선을 보여주고 있습니다.

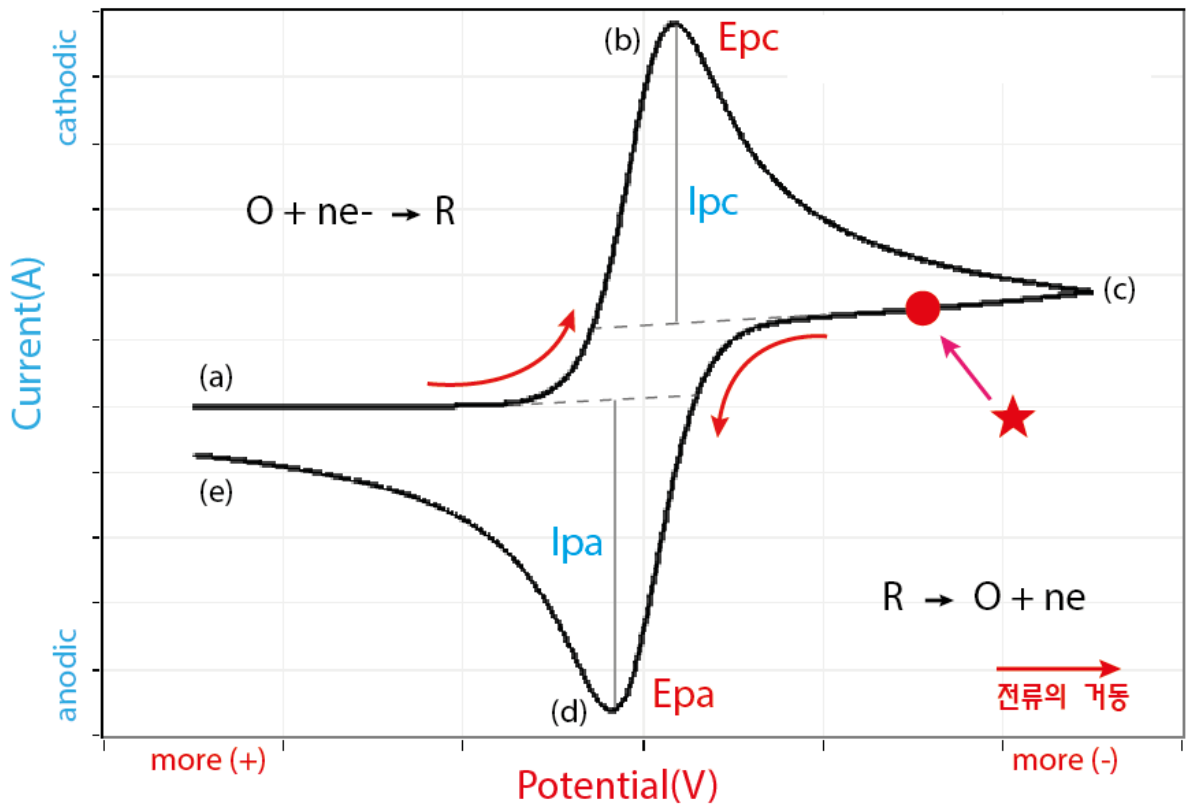


그림 4 전형적인 CV 곡선³⁾

1) (a) → (b) 구간

작업전극의 전위가 형식전위 E^0 에 비해 충분히 (+)인 상태라면 O가 지배적으로 존재하게 되는데 이로부터 전극의 전위를 (-)의 방향으로 주사하면 전극 표면에서 O의 환원 반응 ($O + ne^- \rightarrow R$)이 일어나 환원생성물 R이 생성되고 전극 표면에서의 O의 농도는 점점 감소하게 됩니다. 이때 흐르는 환원전류(cathodic current)는 증가하여 E_{pc} (cathodic peak current)에 도달하게 됩니다.

2) (b) → (c) 구간

E_{pc} 에 도달 후 전극 표면에서의 O의 고갈 및 bulk 용액으로부터 전극 표면으로의 O의 확산 속도의 한계로 인해 환원전류는 감소하게 됩니다. 이때의 환원전류는 전극 표면으로 확산하는 O에 의해 결정되는 전류로 인가되는 전압 및 주사 속도에는 무관한 전류입니다. (전극 표면에서 O의 농도는 고갈, R의 농도는 증가하는 구간)

3) (c) → (d) 구간

(c) 지점에서는 지금까지 주사한 전압과 반대 방향으로 전압을 역주사(reverse scan, 여기서는 (+)방향으로)하여 초기 전압으로 되돌아가게 되는데 (c)에서 (d) 구간 초기에는 전극 표면에 R이 지배적으로 존재하고 있으나, (d) 지점에 접근하게 되면서 R의 산화반응($R \rightarrow O + ne^-$)이 급격히

일어나게 전극 표면에서의 O의 농도는 점점 증가하게 됩니다. 이때 흐르는 산화전류(anodic current)는 증가하여 Epa(anodic peak current)에 도달하게 됩니다.

4) (d) → (e) 구간

Epa에 도달 후 전극 표면에서의 R의 고갈 및 bulk 용액으로부터 전극 표면으로의 R의 확산 속도의 한계로 인해 산화전류는 감소하게 됩니다. 이때의 산화전류는 전극 표면으로 확산하는 R에 의해 결정되는 전류로 인가되는 전압 및 주사 속도에는 무관한 전류입니다.

(전극 표면에서 R의 농도는 고갈, O의 농도는 증가하는 구간)

다음의 그림 5는 가역적으로 산화환원이 일어나는 반응계에서 전극 표면으로부터의 거리에 대한 산화종(O)/환원종(R)의 농도에 대한 프로파일을 보여주고 있습니다.

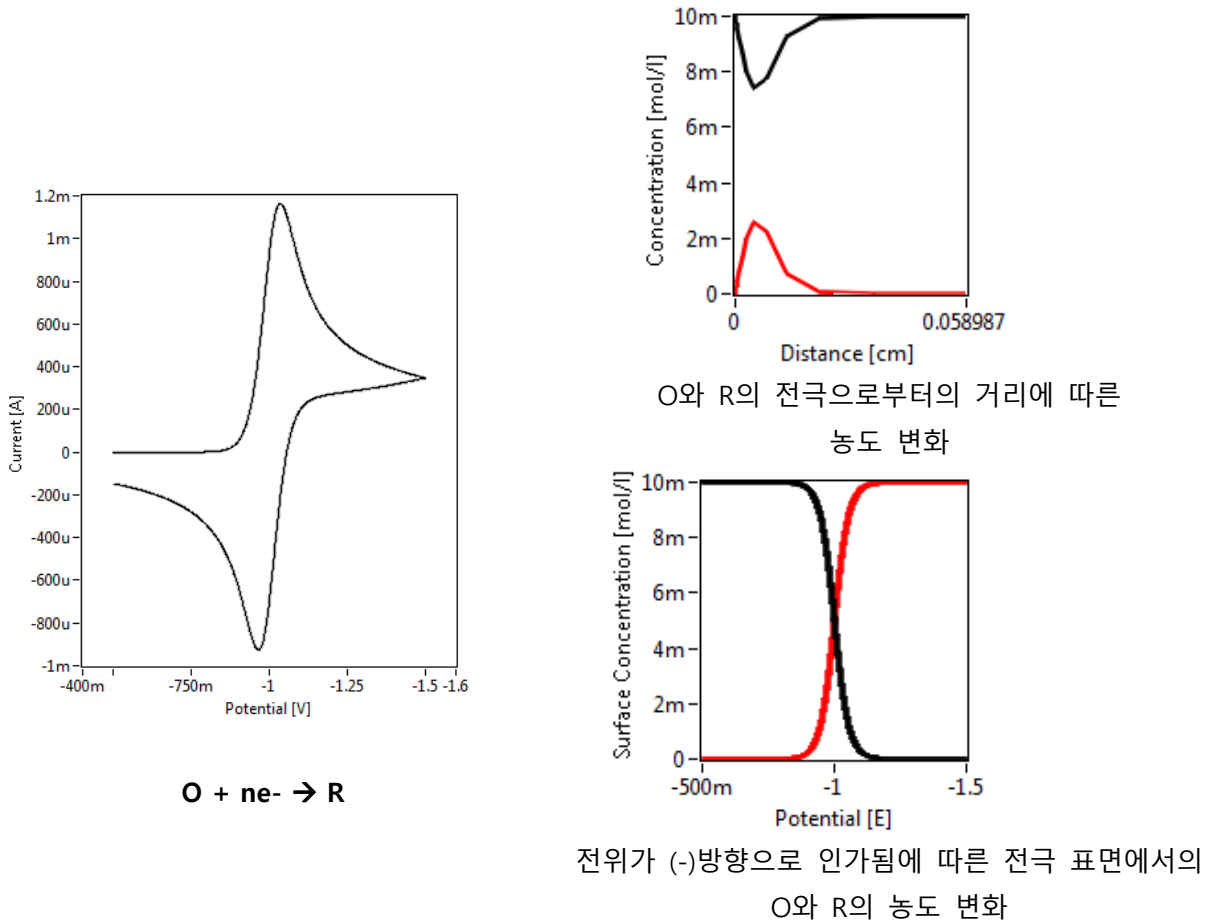


그림 5 (-) 방향의 전압 주사를 할 경우 전극 표면으로부터의 거리에 대한 산화종(O)/환원종(R)의 농도 변화⁵⁾
O의 농도(black), R의 농도(red)

가역반응계

위 그림 4와 같은 CV 곡선을 통해 환원 peak에서의 전압(E_{pa})과 전류(I_{pa})와 산화 peak에서의 전압(E_{pc})과 전류(I_{pc})를 구할 수 있습니다. 만약, 이 계의 산화/환원반응이 가역적이라면 다음의 관계가 성립합니다.

- Cell 전위와 반응물/생성물의 농도와의 관계식인 Nernst식을 만족합니다.

$$E = E^{0'} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right)$$

$E^{0'}$: 전극의 형식전위(formal potential)

C_R : 환원종의 농도

C_O : 산화종의 농도

F : Faraday 상수

R : 기체 상수

T : 온도

n : 전자 수

- 전극의 반파전위(half-wave potential)와 형식전위($E^{0'}$)는 산화/환원 peak 전압으로부터 구할 수 있습니다.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = E^{0'} - \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right)$$

- 환원 peak 전류(I_{pc})와 산화 peak 전류(I_{pa})의 비가 대략 1입니다.

$$\frac{I_{pc}}{I_{pa}} \cong 1$$

- 환원 peak 전압(E_{pc})과 산화 peak 전압(E_{pa})의 차이가 아래 공식을 따릅니다.

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59mV}{n}$$

n: 반응에 참여한 전자의 수

- Peak 전류(i_p)는 주사 속도의 제곱근($v^{1/2}$)에 비례합니다.

이와 관련해서는 아래 확산계수를 설명하며 다시 상세히 논하도록 하겠습니다.

확산계수(diffusion coefficient)

가역적인 계에서는 전류와 전압 주사 속도(scan rate)의 관계를 아래의 Randles-Sevick 방정식으로 설명할 수 있습니다.

$$i_p = 0.4463 n F A C (n F v D / R T)^{1/2}$$

n : 산화/환원쌍의 반쪽반응에 참여하는 전자 수

v : 주사 속도

F : Faradays상수 (96485 C/mol)

A : 전극 면적 (cm²)

R : 기체상수 (8.314 J/mol K)

T : 절대 온도 (K)

D : 확산 계수 (cm²/sec)

만약, 온도가 25°C(298.15K)라면 이 식은 아래와 같이 표현될 수 있습니다.

$$i_p = (2.687 \times 10^5) n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} A C$$

위 식으로부터 산화 또는 환원 peak current는 환원(산화)종의 농도에 비례하며, 주사 속도(scan rate)의 제곱근에 비례하므로, i_p vs. $V^{1/2}$ 그래프에서 얻어지는 직선의 기울기로부터 활성종의 확산 계수를 구할 수 있습니다.

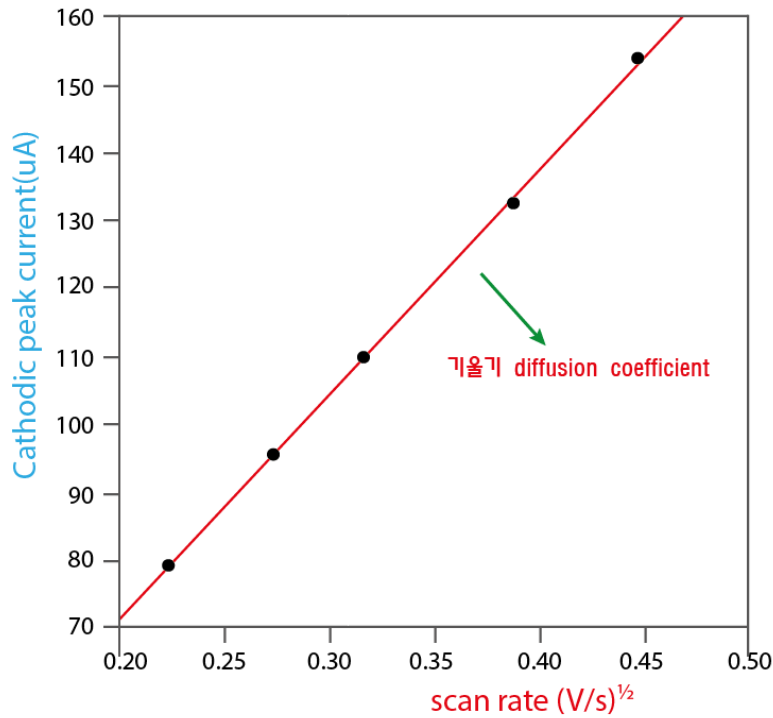


그림 6 Peak 전류(i_p) vs. 주사 속도의 제곱근($V^{1/2}$) plot

주사 속도에 따른 CV 곡선

전자의 이동 속도가 빠른 가역적인 반응에서는 주사 속도가 증가함에 따라 최대 전류가 증가하는 양상을 확인할 수 있습니다. 주사 속도가 느릴 때에는 주사 속도가 빠를 때와 비교하여 전극 표면으로부터의 diffusion layer의 두께가 증가하게 되고 이에 따라 bulk 용액으로부터 전극 표면으로의 반응종의 유입도 느려지게 됩니다. 반응종이 유입되는 양이 적어진다는 것은 곧 흐르는 전류의 양이 적어짐을 의미합니다. 그러나, 주사 속도를 증가하면 비가역적인 특성을 보일 수 있으므로 산화/환원 반응을 조사하기 위해 CV실험을 하는 것이라면 가급적 낮은 주사속도에서 실험을 수행하여야 합니다.

또한, 반응속도상수(rate constant)가 크고 전극 표면에서 매우 빠르게 가역적인 반응이 일어나는 가역적인 계(Nernstian system)라면 scan rate가 증가하여도 peak 전압의 위치가 바뀌지 않습니다. 그러나 준가역계(Quasi-reversible system) 또는 비가역계(Irreversible system)에서와 같이 전극 표면에서 전자의 이동이 느리면 주사 속도의 증가에 비해 빠르게 평형 상태가 이루어지지 않습니다. 즉, 가역계과 달리 전압 변화에 따라 빠르게 전하 전달이 이루어지지 않기 때문에 주사 속도가 증가함에 따라 peak가 그림 8에서와 같이 이동(shift)되는 현상을 보입니다.

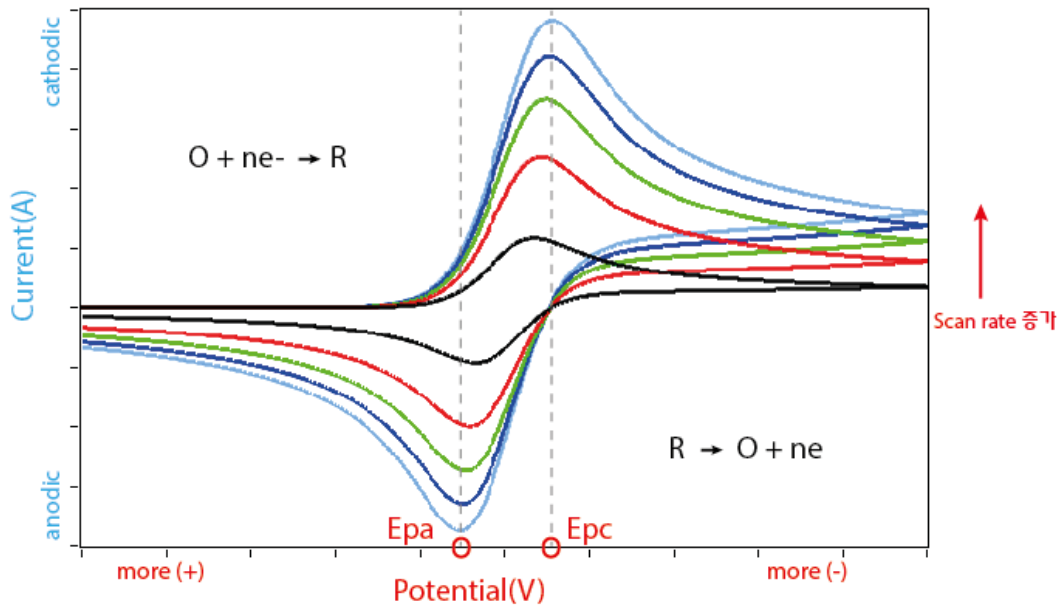


그림 7 주사 속도에 따른 peak 전류값의 변화

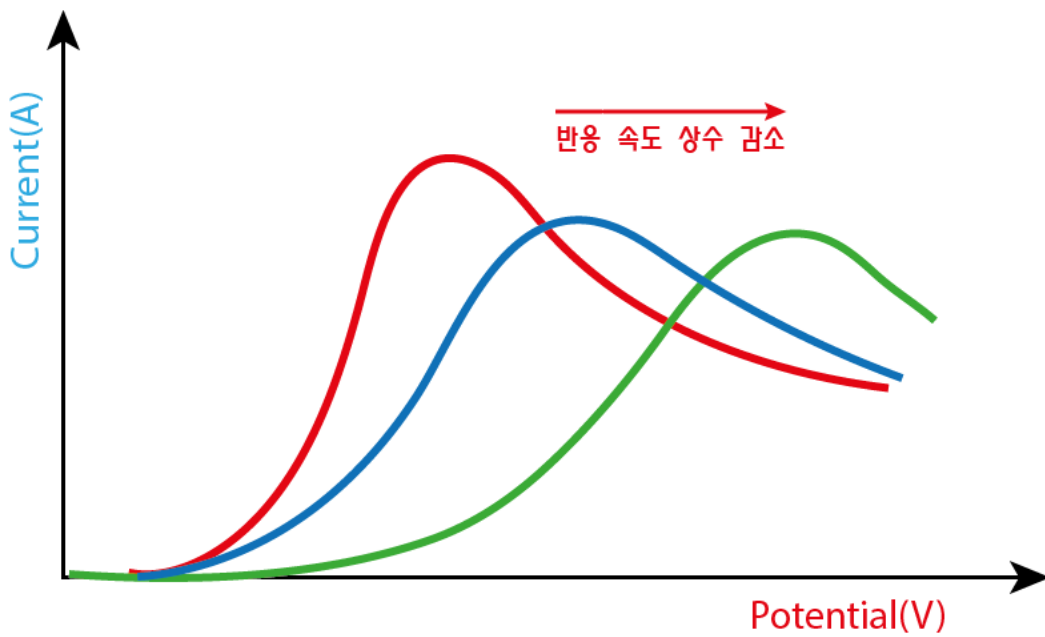


그림 8 준/비가역계에서의 주사 속도에 따른 peak 전류값의 변화
(한쪽 방향으로의 전압 주사로부터 얻은 voltammogram)

Double Layer Capacitance에 따른 CV 곡선

다음은 전극 표면에서 전기이중층에 의한 capacitance의 효과에 따른 CV 곡선 변화를 알아보도록 하겠습니다. 그림 9는 폐사의 SIM4U 소프트웨어를 이용하여 모든 실험 조건이 같고, double layer capacitance 값에 변화를 주며 시뮬레이션하여 얻은 CV 곡선입니다. capacitance값이 증가함에 따

라 CV 곡선이 위/아래로 shift되는 것을 보실 수 있습니다.

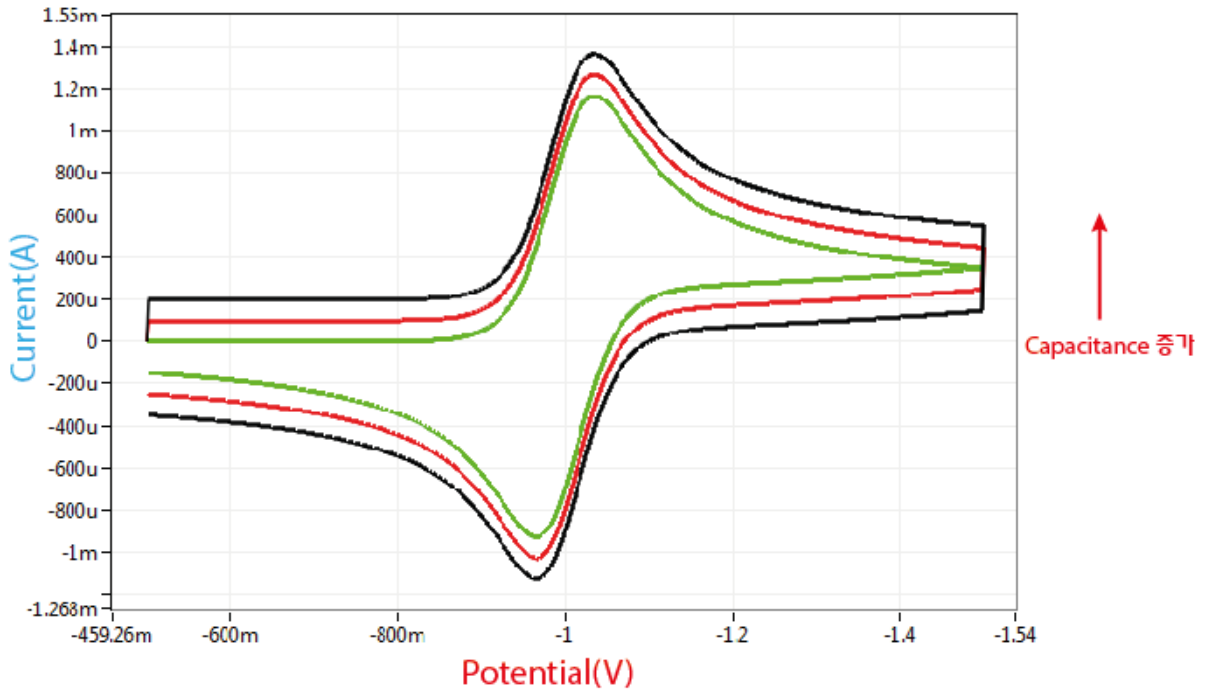
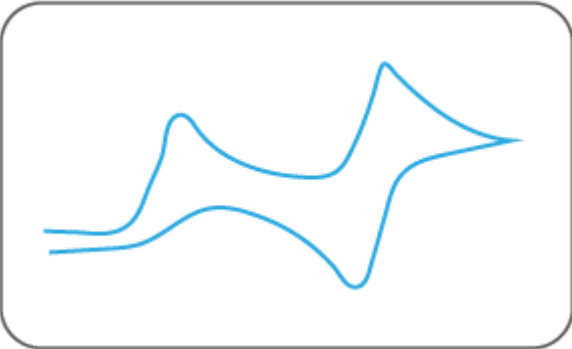
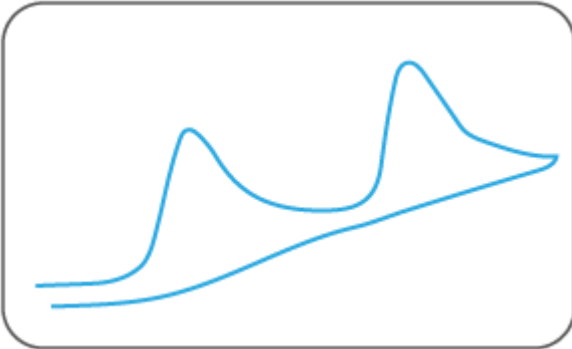


그림 9 전기이중층에 의한 capacitance 효과에 따른 CV

기타 CV curve 1⁴⁾

실제의 실험에서는 주사하는 potential window에서 산화/환원반응을 일으키는 활성종이 한 가지 이상일 수 있으며, 이러한 반응들이 비가역적인 반응을 일으킬 수도 있기 때문에 CV 실험을 하게 되면 그림 4와 같은 전형적인 모양을 얻지 못하는 경우도 있습니다. 여기에 몇 가지 예를 들어 설명하도록 하겠습니다.

	<p>경우 1) $O + e^- \rightleftharpoons R$ $R + e^- \rightleftharpoons S$ O가 환원되어 R이 생성되고, R이 환원되어 S가 생성되는 반응으로 각각의 반응이 가역적으로 일어날 때</p> <p>경우 2) $O + e^- \rightleftharpoons R$ $O' + e^- \rightleftharpoons S$ O가 환원되어 R이 생성되고, O'가 환원되어 S가 생성되는 반응이 각각 가역적으로 일어날 때</p>
--	---

	<p>경우 1) $O + e^- \rightarrow R$ $R + e^- \rightleftharpoons S$ O가 환원되어 R이 생성되는 반응이 비가역적으로 일어나고, R이 환원되어 S가 생성되는 반응이 가역적으로 일어날 때</p> <p>경우 2) $O + e^- \rightarrow R$ $O' + e^- \rightleftharpoons S$ O가 환원되어 R이 생성되는 반응이 비가역적으로 일어나고, O'가 환원되어 S가 생성되는 반응이 가역적으로 일어날 때</p>
	<p>경우 1) $O + e^- \rightarrow R$ $R + e^- \rightarrow S$ O가 환원되어 R이, R이 환원되어 S가 일어나는 반응이 모두 비가역적으로 일어날 때</p> <p>경우 2) $O + e^- \rightarrow R$ $O' + e^- \rightarrow S$ O가 환원되어 R이, O'가 환원되어 S가 일어나는 반응이 모두 비가역적으로 일어날 때</p>

CV 실험을 위한 Parameter

일반적으로 CV 실험에 사용되는 파라미터를 ZIVE Smart Manager의 예를 들어 아래와 같이 소개하였습니다.

<파라미터 입력 창>

* Technique - Cyclic voltammetry

Parameters | Information

ITEM	VALUE	Option
Initial delay	<input checked="" type="checkbox"/> Enable	
-Duration(s)	1:40	
-Stability(V/s)	1.0000e-3	
Deposition	<input type="checkbox"/> Enable	
-Potential(V)	0.0000e+0	Eoc ▼
-Duration(s)	0	
Quiet time(s)	2	
Initial potential(V)	0.0000e+0	Eoc ▼
Middle potential(V)	0.0000e+0	ERef ▼
Final potential(V)	0.0000e+0	ERef ▼
Scan rate(V/s)	100.00e-3	
Segment count		3
Sample interval(V)	1.0000e-3	
Limit current(A)	1.0000e+0	
IR Comp.	None ▼	
PF IR(ohm)	0.0000e+0	
I Range(A)	1 A ▼	<input type="checkbox"/> Auto

1) Initial delay

실험 시작 전 cell을 안정화시키기 위한 구간으로 개회로전압(open circuit voltage, OCV)을 측정하는 구간임. 작업전극의 전압은 OCV 또는 기준전극의 전압에 대해 제어하게 되는데 OCV에 대해 제어하고자 할 경우 enable 항목에 check를 하여야 함.

- Duration : 대기 시간 (단위: 초)

- Stability : 전압 변화 조건 (안정화 대기 조건).

초당 전압의 변동 값이 입력값 이하면 다음 단계로 실험 진행 (단위: V/sec)

2) Deposition

본격적인 실험 시작 전 전극에 일정 전압을 가해 deposition 구간을 두고자 할 때 사용하는 것으로 분석물질의 농도가 적을 경우 deposition 구간을 두어 전극 표면에 분석 물질을 흡착시킨 후 반대의 전위를 주어 흡착 물질을 벗겨내며 실험하고자 할 때 사용.

- Potential : deposition을 하기 위한 전압 (단위: V)

- Duration : deposition 시간

3) Quiet time

초기 전압 유지 시간 (단위: sec)

initial potential을 일정 시간 동안 유지하는 시간으로 double layer capacitance에 의한 충전전류(charging current)를 제거하거나 polarography 실험에서 Hg 방울의 drop이 일어난 후 convection transport effect를 제거하기 위하여 initial potential을 일정 시간 동안 인가하는 구간으로 이 구간에서는 data 기록은 하지 않음.

4) Initial potential

초기 제어 전압 값 (단위: V)

Eoc 또는 기준전극의 potential에 대해 전압 인가

5) Middle potential

중간 제어 전압 값 (단위: V)

Eoc 또는 기준전극의 potential에 대해 전압 인가

6) Final potential

최종 제어 전압 값 (단위: V)

Eoc 또는 기준전극의 potential에 대해 전압 인가

7) Scan rate

전압 주사 속도 (단위: V/s)

일반 sweep control : DAC 제어 속도는 50usec (burst mode)

ADC sampling 속도는 50usec

Fast CV의 경우 : DAC 제어 속도는 200nsec

ADC sampling 속도는 2usec

8) Segment count

1 segment는 한 cycle의 반, middle potential과 final potential 사이 구간

9) Sample interval

데이터 기록 간격 (단위: V)

10) Limit current

장비 safety (단위: A)

11) iR comp.

iR 보상 방법 선택 (positive feedback / none)

12) PF IR

positive feedback 기능을 사용하여 iR 보상을 하고자 할 경우, 사전에 EIS 측정이나 전류 단락 방법을 이용하여 내부 저항 값을 구하거나, 내부 저항 값을 이미 알고 있을 경우 그 값을 입력함.

(단위: Ohm) 'information' 탭의 'Advanced' 항목에서 IR ratio(%)로 보상율을 설정하게 되며 여기 입력한 내부 저항 값에 그 보상율을 곱한 저항 값으로 보상하게 됨.

기기에 따라 이 기능을 지원하지 않을 수 있음.


13) I range

sensitivity scale. 기본은 Auto이며 주사 속도가 빠를 경우 전류 범위를 지정하여야 함.

CV curve에 튀는 현상이 일어 나는 이유 중 하나가 current range가 적당하지 않아 발생할 수 있음. 수동으로 적당한 scale을 지정해 주는 것이 바람직함.

1) CV 실험은 2전극, 또는 3전극 실험이 가능하지만 보통은 작업전극, 기준전극, 상대전극으로 이루어진 3전극 실험을 하게 되는데 일정한 전위를 유지하는 기준전극에 대해 작업전극에 일정 전압을 인가하며 전압 제어를 하게 됩니다. 3전극 시스템에 대해서는 다른 지면을 통해 소개해 드리겠습니다.

2) Nernst diffusion layer의 두께는 보통 0.1mm로 electrical double layer(두께 <1nm)하고는 다른 개념입니다.

- 3) 그림 4에서 ★ 표시된 지점에서도 여전히 O의 환원반응은 일어나고 있습니다. 다만 전극 표면으로 확산되어 오는 O의 양이 적고 이때의 확산층의 두께가 커짐에 따라 환원전류의 양은 줄어들게 됩니다. 이 지점의 전압이 E_{pc} 보다 오른쪽에 위치하고 있으며 O의 환원반응이 일어나고 있는 전압 영역에 있음을 기억해 두시기 바랍니다.
- 4) 2개 이상의 산화/환원반응이 일어나는 경우, 두 반응의 peak가 인접해서 나타나는 경우가 있는데, 각 반응의 반파전위나 peak 전위가 최소 linear potential scan을 할 경우 $\pm 0.2 \sim 0.3V$ 또는 differential pulse voltammetry 실험을 하는 경우 $\pm 0.04 \sim 0.05V$ 의 차이가 있다면 이들을 분리하는 것이 가능합니다. 감도를 높이기 위해서 복합 리간드(complexing ligand)를 첨가하거나 pH를 변화시켜 전압을 shift시켜 서로의 간섭에서 벗어나도록 하는 방법도 있습니다.
- 5)  SIM4U : 당사에서는 cyclic voltammetry 시뮬레이션 프로그램인 SIM4U 소프트웨어를 무료 배포하고 있습니다. 관심 있으신 분은 아래 링크에서 다운 받으실 수 있습니다.

<http://www.zivelab.com/sim4udownload.htm>