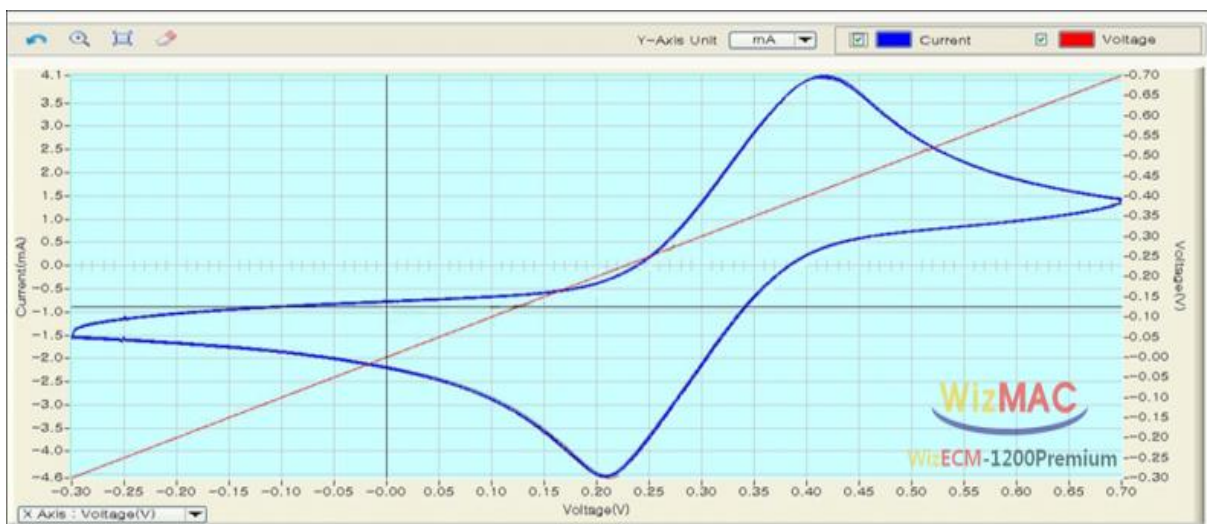


## 기초전기화학분석법

( Cyclic Voltametry, Chrono Amperometry, Chrono Potentiometry 강좌, 원리, 이해 )

본 강좌의 목적은 전기화학의 기본적 분석법인 CV( Cyclic Voltammetry ), CA( ChronoAmperometry ), CP( ChronoPotentiometry ), SV( Stripping Voltammetry ), LSV( Linear Sweep Voltammetry )에 대해 분석한다.

CV, CP, CA, SV, LSV를 이용하여 전기화학적 시료의 대표적인 특성들을 측정할수 있다. 전기화학적 시료는 전극과 전해질로 구성이 되는데 전기적으로 저항(Resistance)과 커패시터( Capacitance )성분으로 등가된 성질을 나타낸다. 위의 기초적인 분석법을 통해 저항이나 커패시터 등과 같이 전기화학적으로 구성된 회로나, 전해질이 존재하는 화학반응 실험을 측정한다.



이렇게 측정함으로써, 우리는 전기화학 시료가 전기적으로 어떻게 구성되어 있는지 어떠한 특성을 가지는지 파악할 수 있으며, 화학적으로는 어느 전압에서 산화·환원이 일어나는지 알 수 있고 불순물 여부나, 반응이 제대로 일어났는지에 대한 여부와 같은 여러 특성들 또한 알 수 있다.

CV( Cyclic Voltametry )에 의해 일정 전압 영역을 스캔해 봄으로서 전해질 내에 존재하는 산화, 환원에 기여하는 물질들의 종류, 특성 등에 대해 알수 있고 불순물등에 대한 검사, 실험 환경이 의도대로 구성되었는지에 대한 간단한 검사가 가능함과 동시에 실험 목적에 따라 다양한 특성을 도출할 수 있다.

그 외 CA, CP, SV, LSV등의 특성들을 알고 다양하게 활용 가능하기 위해 다음과 같은 자료를 준비 하였다.

측정할 때, 우리는 3전극계 또는 저항,커패시터 포함한 (RC) 위주로 한다. 전기화학적으로는 저항과 커패시터 위주로 하며, 화학반응을 측정할 땐, 3전극계로 카운터전극·워킹전극·기준전극 등을 연결하여 측정한다.

전기화학적으로 측정법을 분류하는 방법은 관점에 따라 여러가지가 있다.

본 자료에서는 크게 Potentiostat, Galvanostat 두가지의 관점에서 정전압, 정전류의 관점에서 보기로 한다.

**Potentiostat mode**는 **정전압**으로 측정한다.

측정법으로는 CV, CA, LSV, SV가 있고, CA에는 dynamics 와 static 으로 구분되어 측정할 수 있다.

**Galvanostat mode**는 **정전류**로 측정한다.

측정법으로는 CP( Chrono Potentiometry )가 있고, 이 또한 dynamics 와 static 으로 구분되어 측정할 수 있다.

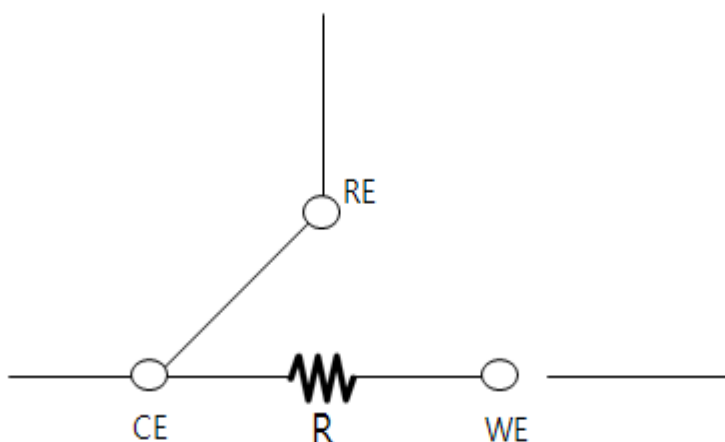
전기화학적으로 회로에서 저항 , 커패시터가 존재 했을 때 CV, CA, CP 측정법으로 분석할 수 있다.

분석법에 대한 이해를 돕기 위해 전기화학 시료를 가정해 3전극 시스템에서 Counter Electrode( CE )와 Reference Electrode( RE ).를 연결하여 2전극 시스템으로 만든 후 Work Electrode( WE )에 연결 한 다음과 같은

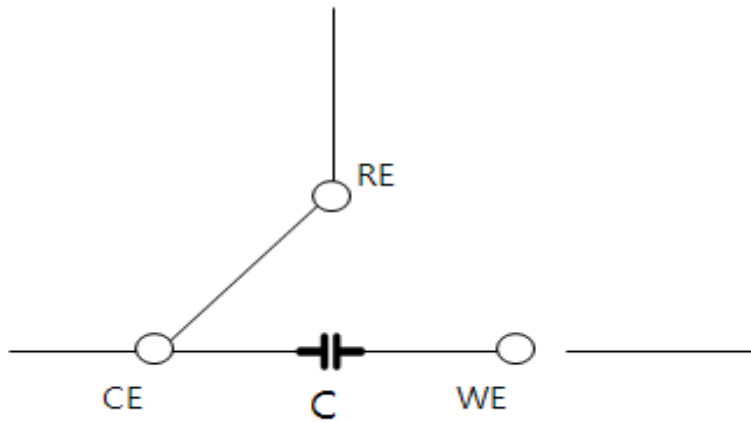
1. 저항시료
2. 커패시터 시료

두가지로 구분해서 각각의 분석법이 어떠한 특성을 갖는지 이해 할 수 있도록 설명하였다.

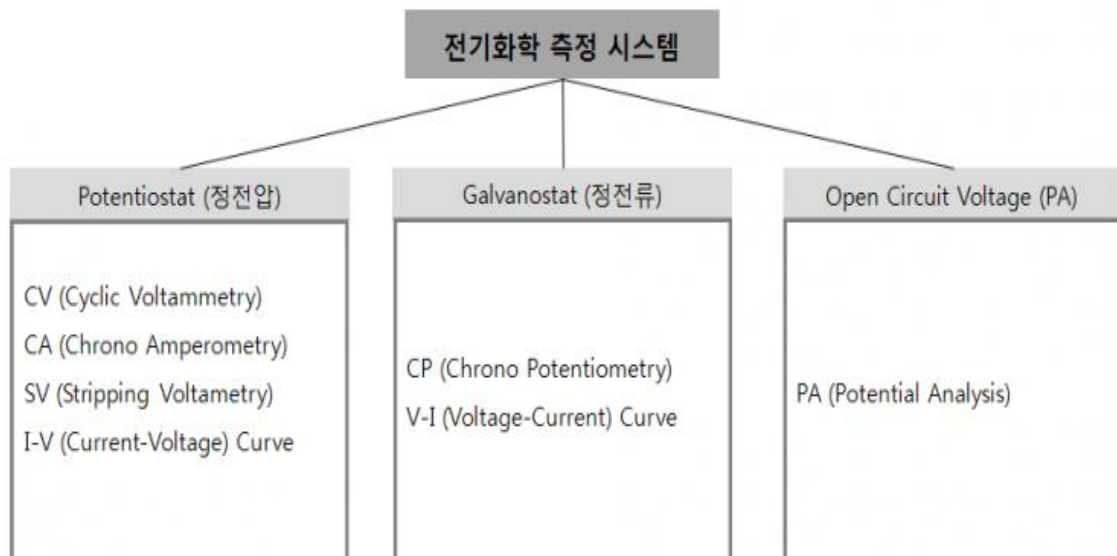
\* [ 전기화학적 case1 ] 2전극계에서 저항(R)을 WE와 연결하였을때



\*[ 전기화학적 case2 ] 2전극계에서 커패시터(C)이 존재할 때



커패시터 그래프는 저항 그래프와는 다르게 도식된다.  
 커패시터가 포함된 회로를 분석해보면, 정전용량과 커패시터의 재현성 또는 충·방전이 되는 매커니즘 등을 파악할 수 있다.



위 표와 같이

정전압으로 대표되는 기초 분석법은( **Potentiostat Mode** )

1. Cyclic Voltammetry (CV)
2. ChronoAmperometry (CA)
3. Stripping Voltammetry (SV)

#### 4. I - V Curve ( Current - Voltage Curve )

정전류로 측정되는 대표적인 분석법은( **GalvanoStat Mode** )

1. ChronoPotentiometry (CP) 이다.
2. I - V Curve ( Current - Voltage Curve )

전기화학적 시료는 저항과 커패시터 성분으로 대표된다.  
그러므로 PotentioStat/GalvanoStat의 역할은 다음과 같다고 볼 수 있다.

#### 정전압( **PotentioStat Mode** )

- => 정전압을 유지하기 위해
- 시료의 저항( 시간 비의존적 )/커패시턴스(시간 의존적)에 따라 전류를 변화.
- => 정전압을 인가하고 전류를 측정

#### 정전류( **GalvanoStat Mode** )

- => 정전류를 유지하기 위해
- 시료의 저항( 시간 비의존적 )/커패시턴스(시간 의존적)에 따라 전압을 변화.
- => 정전류를 인가하고 전압을 측정

이렇게 각 분석법이 나뉘어져 있는 이유는, 분석하고자 하는 것에 따라 , 목적에 따라서 측정법이 다르기 때문이다. 각 분석법의 파형을 보고 분석할 수 있는 부분이 각각 다르기 때문에 여러 측정법이 존재한다.

가장 기본적인 측정법은 CV( Cyclic Voltammetry )이며 CV 측정법을 이용하여 산화·환원이 발생하는지, 산화, 환원에 기여하는 화학종은 몇가지인지, 가역, 비가역인지... 등등을 우선 관찰하면 실험의 방향을 정하는데 큰 도움이 된다.

이와 같이 무엇을 분석하고자 하느냐에 따라 측정법이 다르다.

#### **\* Cyclic Voltammetry (CV) 정의**

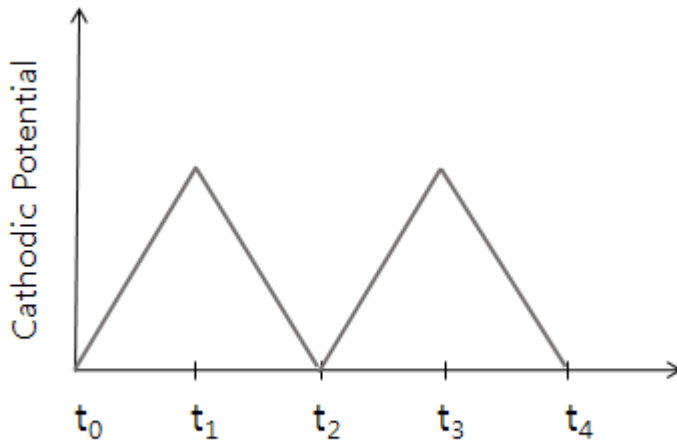
전해조에 산화·환원반응이 가능한 화학종이 존재하는 상태에서 작업전극에 전압을 순환 전위로 가하고, 이에 대한 전류의 응답이 전극표면 또는 근처에서 일어난다.

그때의 물질의 전기화학 반응의 열역학 및 속도론적 파라미터를 구할 수 있는 분석방법이다.

시간에 비례하여 전위를 변화시킬 때에 흐르는 전류를 전류-전위 곡선으로 기록하는 방법을 전위 주사법이다. 이를 여러번 반복해서 전위를 주사하는 경우를 Cyclic

Voltammetry 라고 부른다.

\* CV 정의



[ Time / Potential Graph ]

→ 주어진 비율로 증가하는 전압을 한 방향으로 전압을 걸어준 후, 전압이 일정 크기에 도달한 시점에서는 같은 비율로 변하는 전압을 반대방향으로 걸어준다.

정전압을 주며 변화시켜 그에 따라 발생하는 전류를 측정하여 시간에 따른 시간VS전위 차 그래프 작성 가능하다.

## Q&A

정전압이라면서 전압이 변화되는데요???????

=> 정전압을 유지하면서 정해진 범위의 전압을 스캔하는 것이다.

순간순간으로 본다면 정전압을 유지하고 수동으로 각 전압을 설정하고 전류량을 기록하고를 반복하는 과정을 자동으로 Scan해주는 기능이다. 각 전압에서 그 전압에서 산화, 환원되는 산화, 환원종이 있다면 저항이 변화 될 것이고 그 전압을 유지하기 위해서 PotentioStat는 전류를 변화시킬 것이다.

그 전류를 관찰 함으로서 산화, 환원에 기여하는 전류량을 측정함으로서 전기화학적 시료의 특성을 분석하는 것이다.

또한 Scan Rate를 달리하게 되면 계면에 존재하는 산화, 환원에 관련된 이온들의 농도에 Cyclic Voltammogram의 특성이 달라진다.

이는 정전압을 그 순간 순간 얼마나 유지하느냐에 따라 산화, 환원에 기여하는 이온의 고갈 속도와 관계가 있다.

## ※ CV (Cyclic Voltammetry) 에 대하여

CV를 측정시 전기화학적 회로나 수용액 상에서 화학반응 할 때, 두 가지를 측정할 수 있다.

이때 관찰할 수 있는 Cyclic Voltammogram을 보면 CV의 분석법의 특징을 잘 알수 있다.

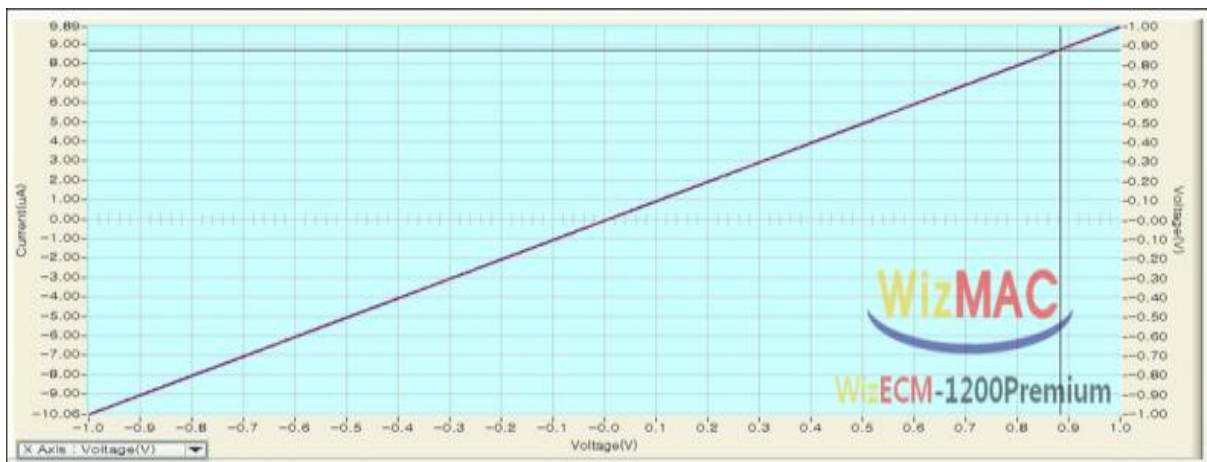
- ① CV 시스템에 저항(R)이 연결되어 있을 때 Cyclic Voltammogram
- ② CV 시스템에 커패시터(C)가 연결되어 있을 때 Cyclic Voltammogram
- ③ 전해질에 산화, 환원종이 없는 상태에서 Cyclic Voltammogram
- ④ 전해질에 산화, 환원종이 있는 상태에서 Cyclic Voltammogram

그 형태를 보고 어떠한 특성을 띠는지 분석이 가능하다.

그러므로 CV 측정법이 실험결과를 분석하는데 가장 많이 쓰인다.

### \*CV 측정 장비에 다음과 같이 저항(R)이 연결되어 있을 때

[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 전압( 빨간색 ), X축과 동일한 값 ]



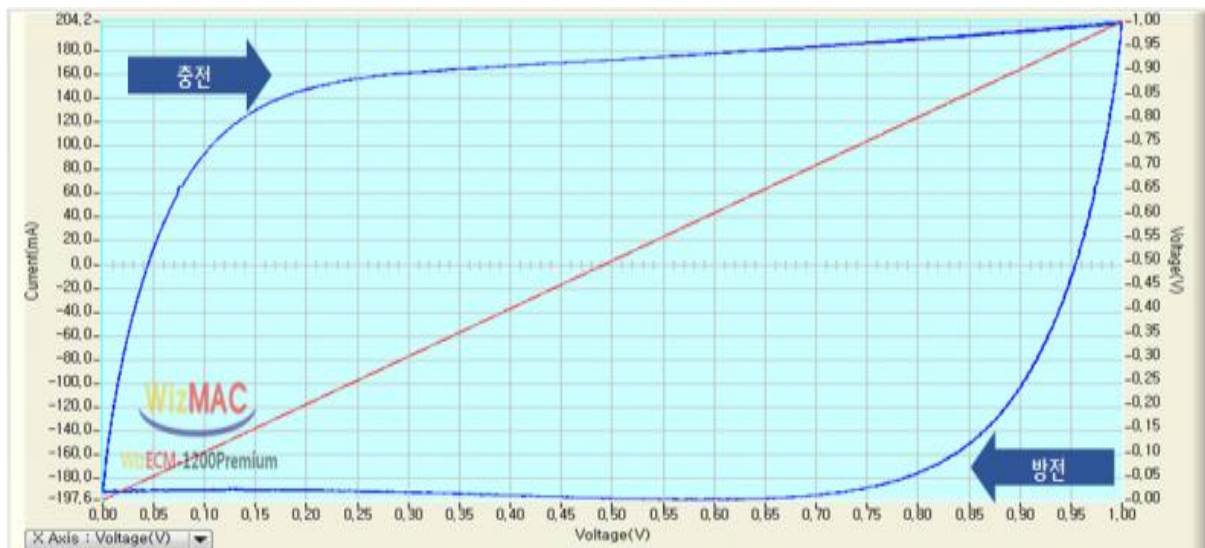
[ X축을 전압으로 나타낼때 ]

그래프를 보는 방법중 X축을 시간 혹은 인가전압 두가지로 설정하여 관찰 할 수 있다. CV에서는 주로 X축을 인가 전압으로 모드 설정 후 보는 경우가 많다. 위 그림에서는 X축과 Y축의 오른쪽이 동일한 값으로 중복 표현이 되나 여러가지 편의상 이 표현법으로 한다. 저항을 두고 측정할 때, CV (전류 vs 전압)으로 그래프를 도식해보면 위와 같이 일차식( $y=ax$ )과 같은 형태가 나온다. 정전압을 주는 것에 따라서 전류가 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 수용액을 가지고 하는 화학반응실험이 아닌 전기 화학적인 회로를 가지고 측정한 것이다. Potentiostat/Galvanostat 측정 기기에 저항 하나를 연결하고, CV를 도식한

것으로 기존에 흔히 알고 있는 화학반응 실험 그래프와는 다른 형태이다.

\*CV 측정 장비에 다음과 같이 커패시터(C)가 연결되어 있을 때

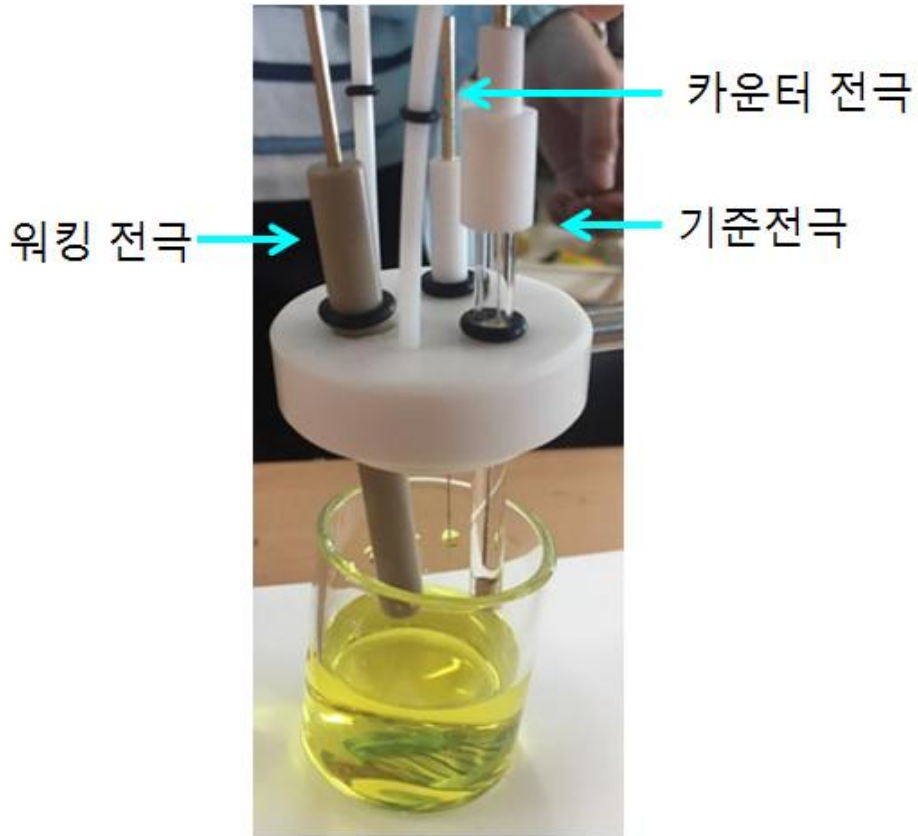
[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 인가전압 ]



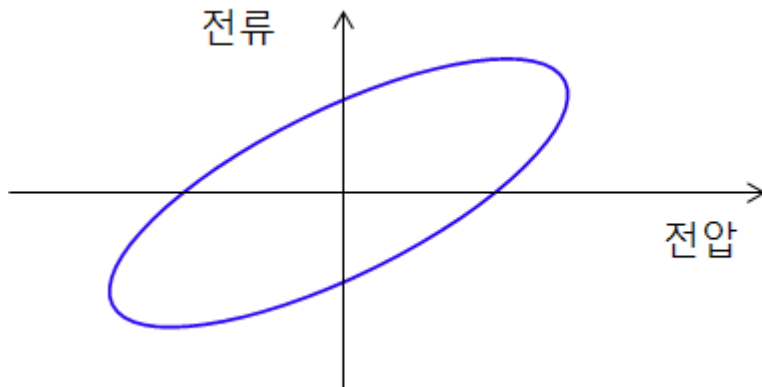
[ X축을 전압으로 나타낼때 ]

\*CV 측정 장비에 다음과 같이 전기화학적 시료가 연결되어 있을 때

산화, 환원종이 존재하지 않는 시료에서 Cyclic Voltammogram(증류수)



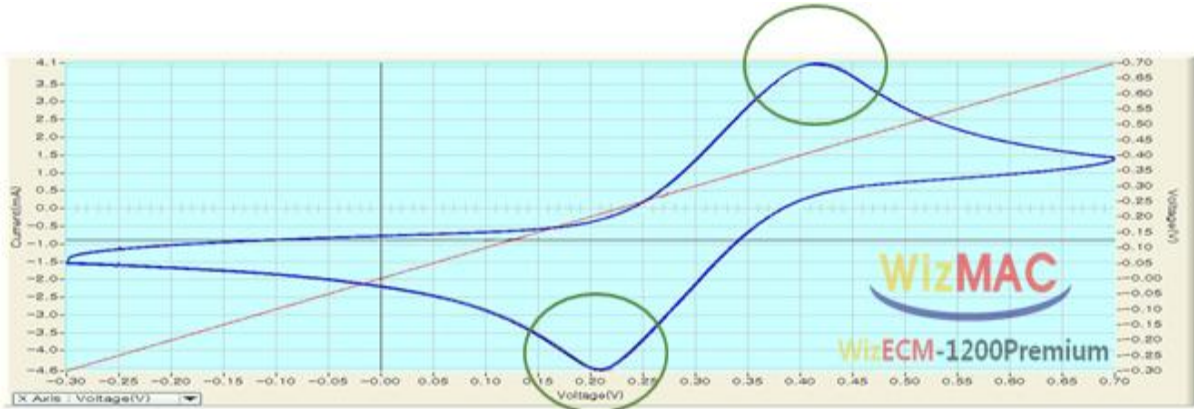
아래의 그래프는 증류수를 가지고 CV 그래프를 직접 측정했을때의 Cyclic Voltammogram 이다. 그래프를 형태를 보면 산화·환원 피크가 없는 기울어진 긴 원형의 그래프를 띤다.



**\*CV 측정 장비에 다음과 같이 전기화학적 시료가 연결되어 있을 때 산화, 환원종이 존재하는 시료에서 Cyclic Voltammogram (증류수)**

[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 인가전압( 빨간색 ) ]





[ X축을 전압으로 나타낼때 ]

위 그래프는 실제로 3전극계를 측정한 그래프이다.

표시된 부분과 같이 산화·환원된 피크를 관찰할 수 있다. 이는 산화, 환원종이 존재하는 화학반응 실험을 측정했을 때 나오는 그래프이다.

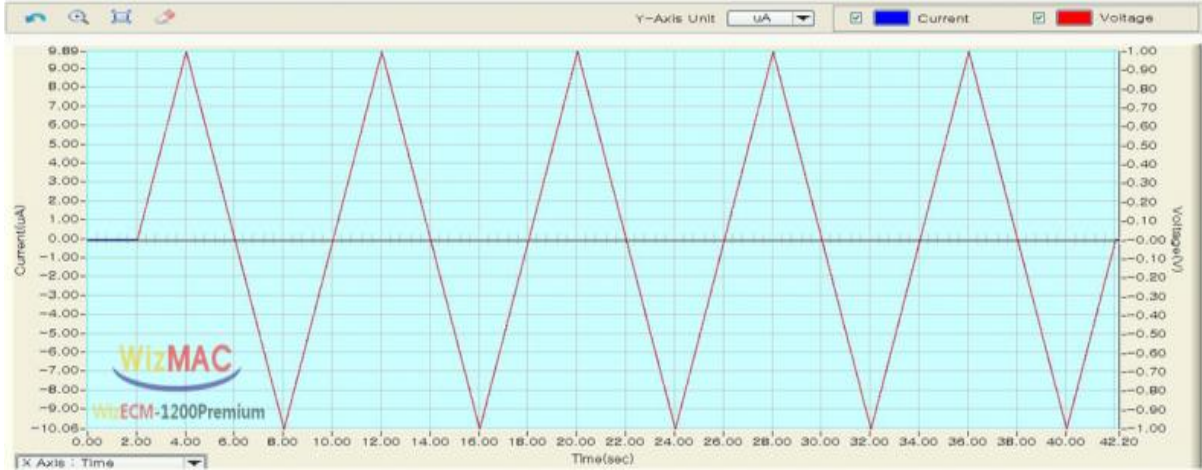
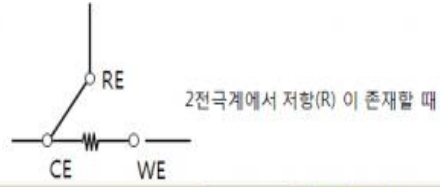
전해질 여부의 차이는 산화·환원 peak가 존재하는지 아닌지로 확인해볼 수 있다.

3전극계 또는 도금이나 어떤 화학반응을 관찰하고자 할 때, 산화·환원 peak점을 보고 피크가 생겼을 때의 전압을 확인하여 실험 과정과 결과를 분석 할 수 있다.

**\* 2전극계에서 저항(R)이 존재할 때**

CV 그래프 [ 전류 VS Time( X축 ) ]

[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 인가전압( 빨간색 ) ]



[ X축을 시간으로 나타낼때 ]

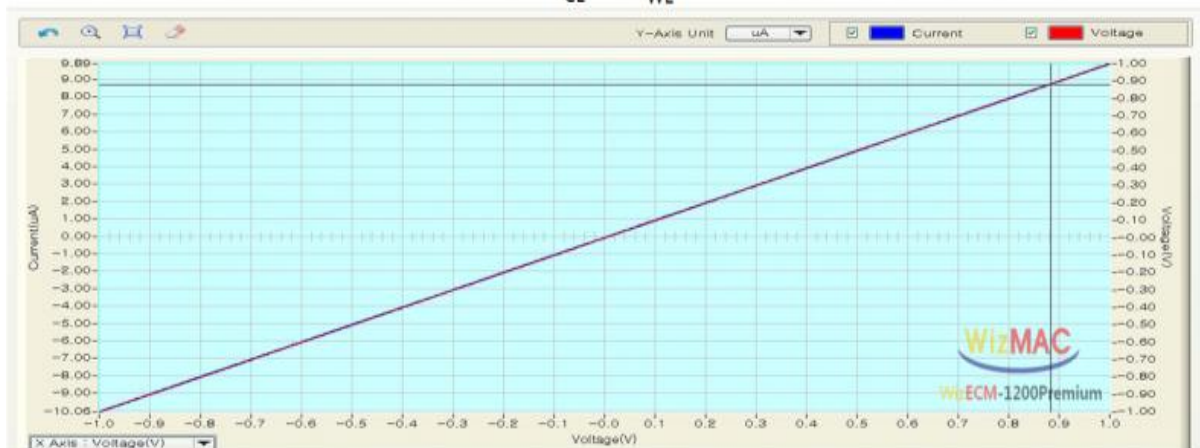
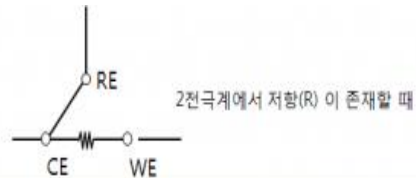
위 그래프에서 Y축의 왼쪽은 전류, 오른쪽은 인가전압이다.

X축을 시간으로 표시하는 방법에서 X축을 전압으로 보는 방식으로 설정 변경이 가능하다. 저항(100K)를 연결하고 CV 그래프를 X축을 시간으로 두고 도식한 그래프이다. 전류와 전압이 동일하게 도식되며, 일정한 전위를 주는 동안 전류의 흐름을 관찰한다.

**\* 2전극계에서 저항(R)이 존재할 때**

CV 그래프 [ 전류 VS 전압 ]

[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 인가전압( 빨간색 ) ]



**[ X축을 전압으로 나타낼때 ]**

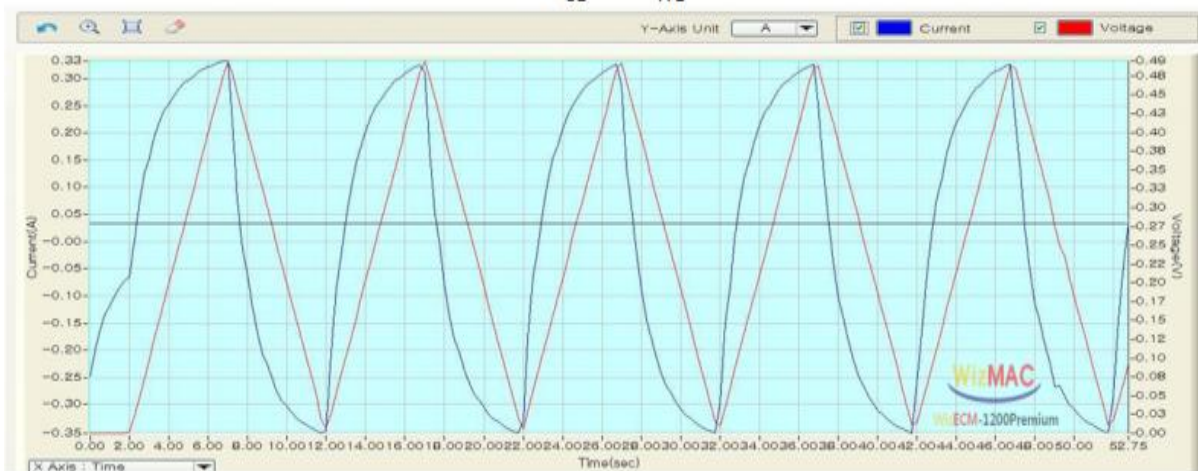
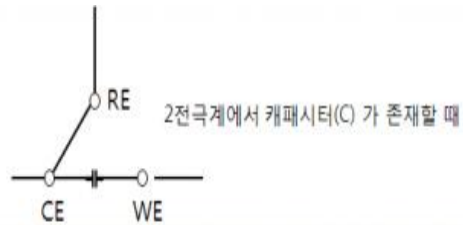
위 그래프에서 Y 축의 왼쪽은 전류, 오른쪽은 인가전압이다.

X 축을 시간으로 표시하는 방법에서 X 축을 전압으로 보는 방식으로 설정 변경 하였을 경우 Y 축 오른쪽 인가 전압과 X 축은 같은 값으로 보면 된다. 편의상 중복 표현을 하였다. 산화, 환원종이 있는 Cyclic Voltammogram 을 관찰시 편리성을 제공한다. 저항(100K)를 연결하고 CV 그래프를 X 축을 전압으로 두고 도식한 그래프이다. 옴의 법칙에 의해  $V = IR$  식을 따라 전류 vs 전압그래프가 위와 같이 비례하는 형태의 그래프를 띤다.

**\* 2 전극계에서 커패시터(C)이 존재할 때**

CV 그래프 [ 전류 VS Time ]

[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 인가전압( 빨간색 ) ]



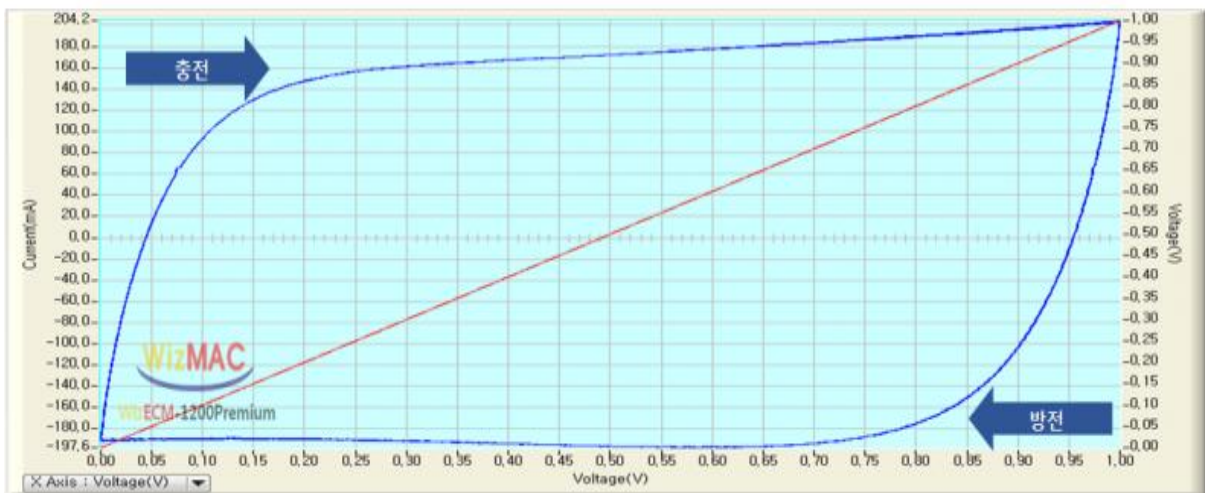
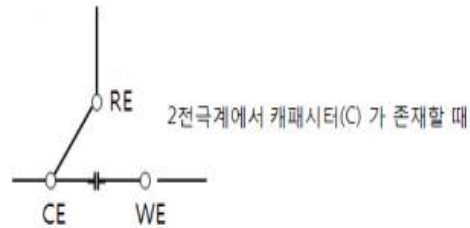
**[ X 축을 시간으로 나타낼때 ]**

커패시터 연결하였을 때, 빠르게 전압을 증가시켰다가 감소시키므로 이에 따른 전류가 급 충전·방전되는 형태를 띤다. 이 그래프를 보고 충전 방전되는 정도를 파악할 수 있다.

\* 2 전극계에서 커패시터(C)이 존재할 때

CV 그래프 [ 전류 VS 전압 ]

[ Y 축 왼쪽 : 전류( 파란색 ) ]



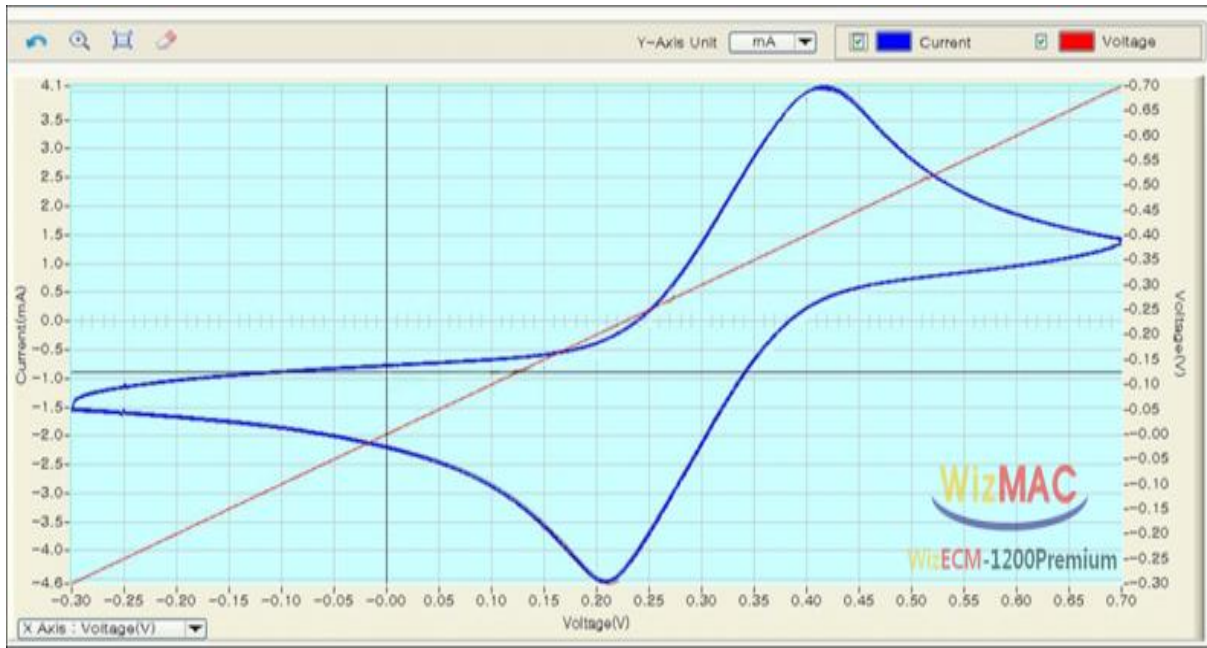
[ X 축을 전압으로 나타낼때 ]

전의 그래프를 전류 vs 전압 형태로 변환한 그래프이다. 전압을 기준으로 오른쪽으로 올라가는 것은 충전되는 것, 왼쪽으로 내려가는 것은 방전되는 것을 나타낸 것이다.

\*  $K_2[Fe(CN)_6]$  CV 실험

CV 그래프 [ 전류 VS 전압 ]

[ Y 축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y 축 오른쪽 : 인가전압( 빨간색 ) ]



[ X 축을 전압으로 나타낼때 ]

가장 일반적으로 사용하는 CV 그래프이며, 산화·환원 반응이 관찰되는 것을 알 수 있다. 전류 VS 전압 그래프로 도식한 것이다.

**\* CV 정의**

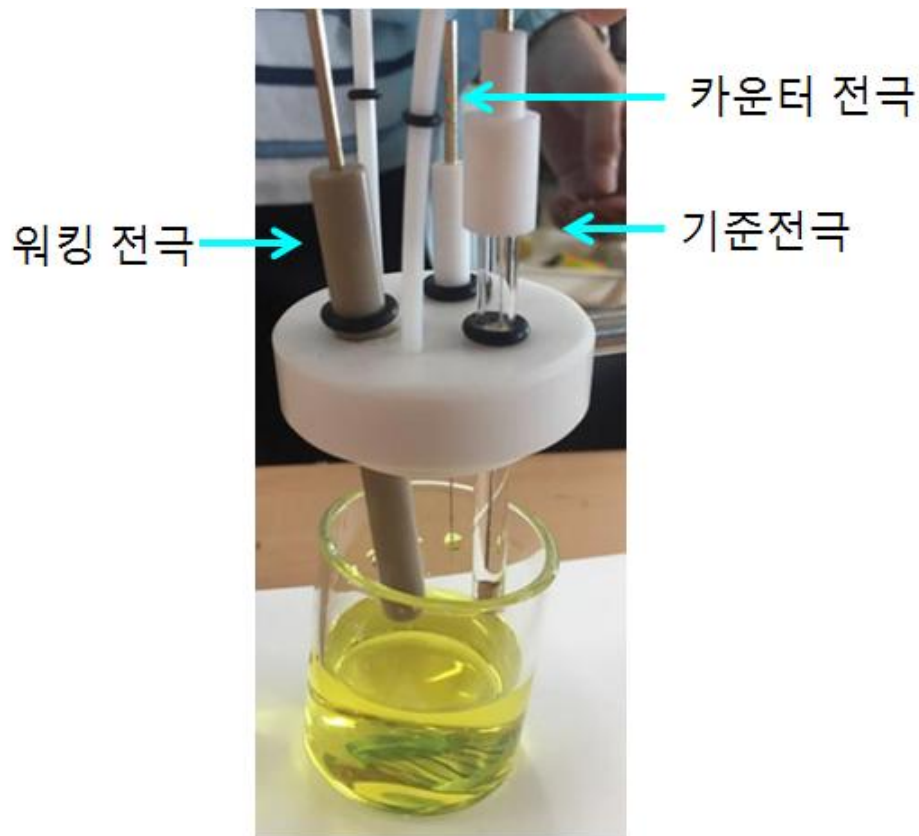
실험에서 초기전위 E 는 Faraday 전류가 흐르지 않는 전위로 설정한다.

→ 초기전위 E 에서 출발하여 일정한 속도로 주사한다.

→ 역전전위에서 주사방향을 역전시켜 정방향과 같은 주사속도로 전위를 주사하며 E 로 되돌아온다.

이와 같은 순환을 1 회 실시하는 방법이 단일주사법(single CV)이고, 반복해서 같은 형태의 전위주사를 되풀이하는 방법이 다중주사법(multiple CV)이다.

**\* 화학반응이 있는 전해질이 존재하는 일반적인 실험 - 3 전극계**



기준전극 - Ag/AgCl ,

전해질 - KNO<sub>3</sub> ,

카운터 전극 - pt 전극

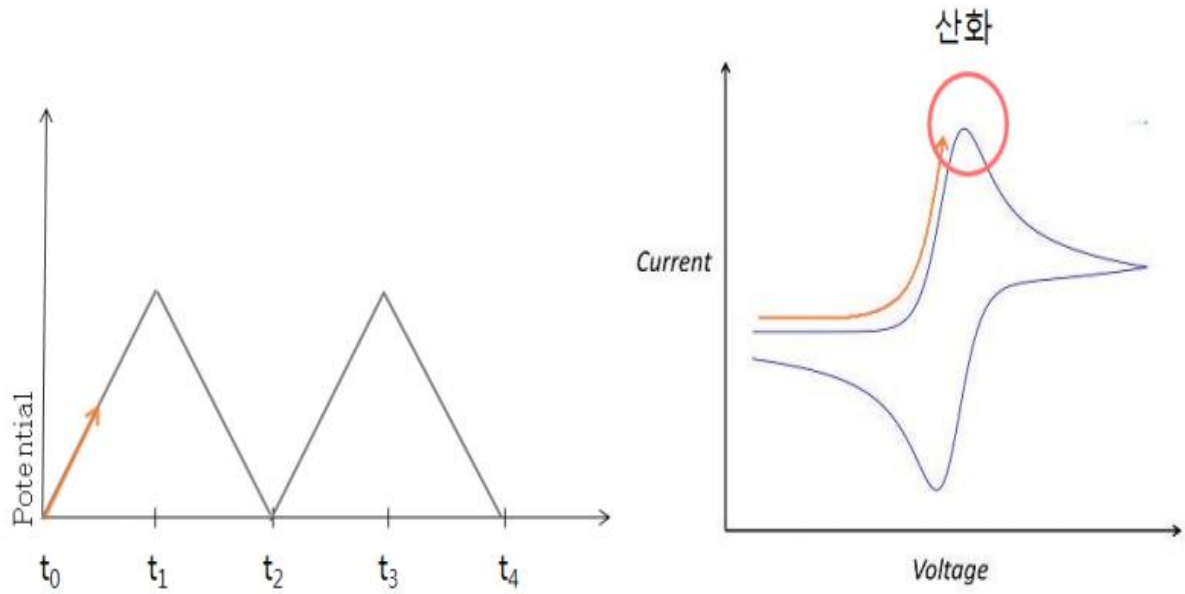
워킹 전극 - carbon 전극

실험할 때 사용하였던 것은 K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 이다.

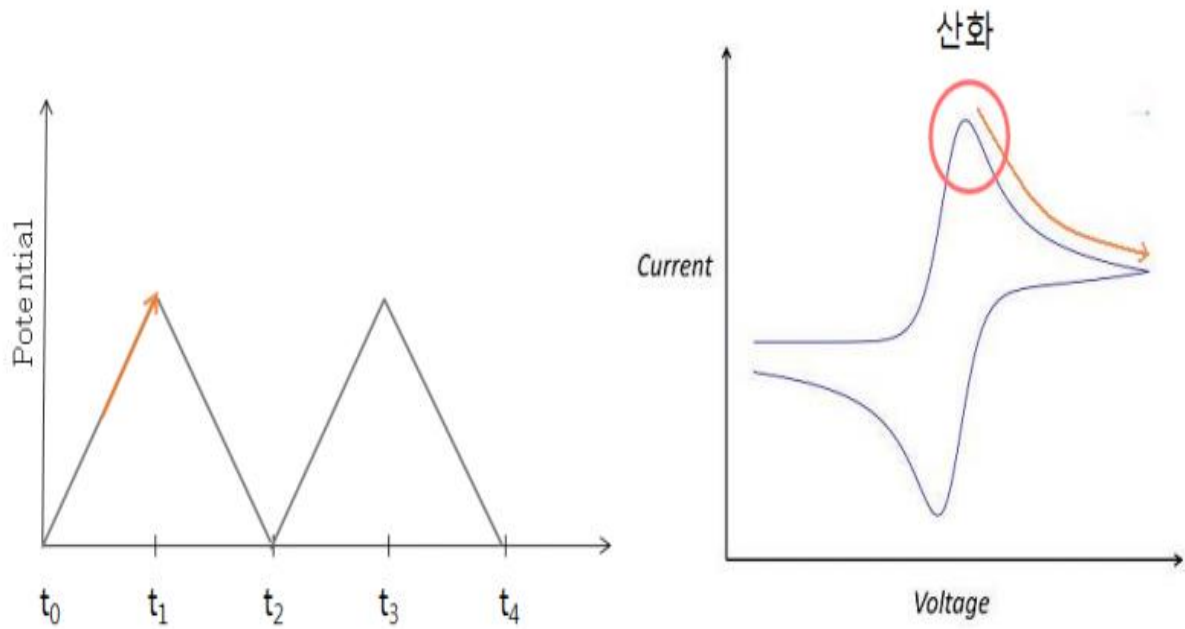
전극을 장치에 각각 연결하여 CV 측정법을 이용해 그래프를 도식한다.

\* CV 그래프 분석

① Cathodic 흐름 증가

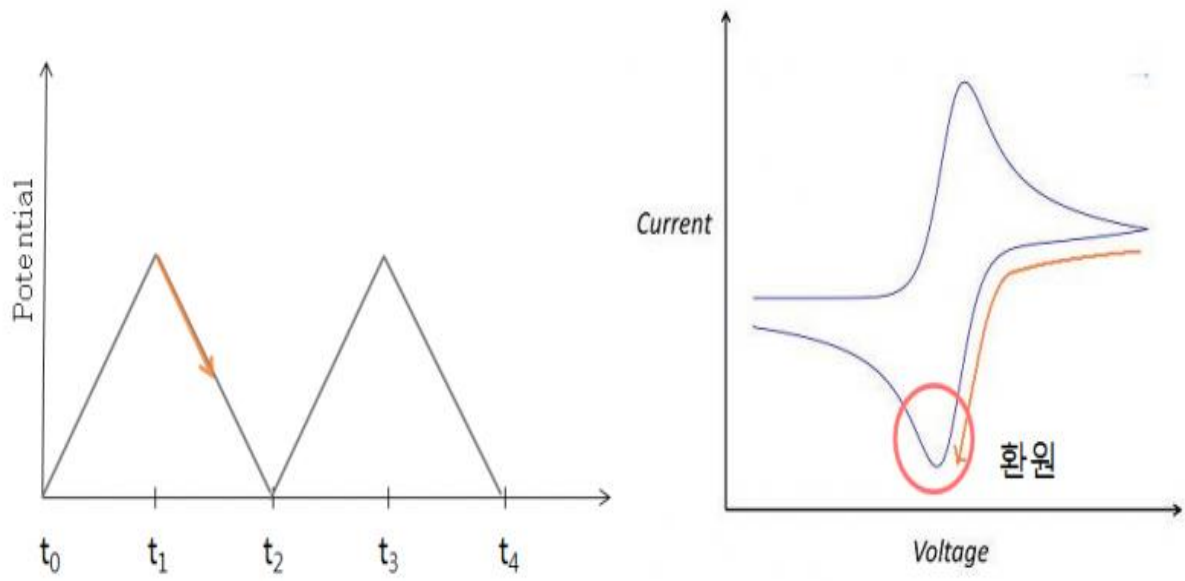


② Cathodic 흐름 감소

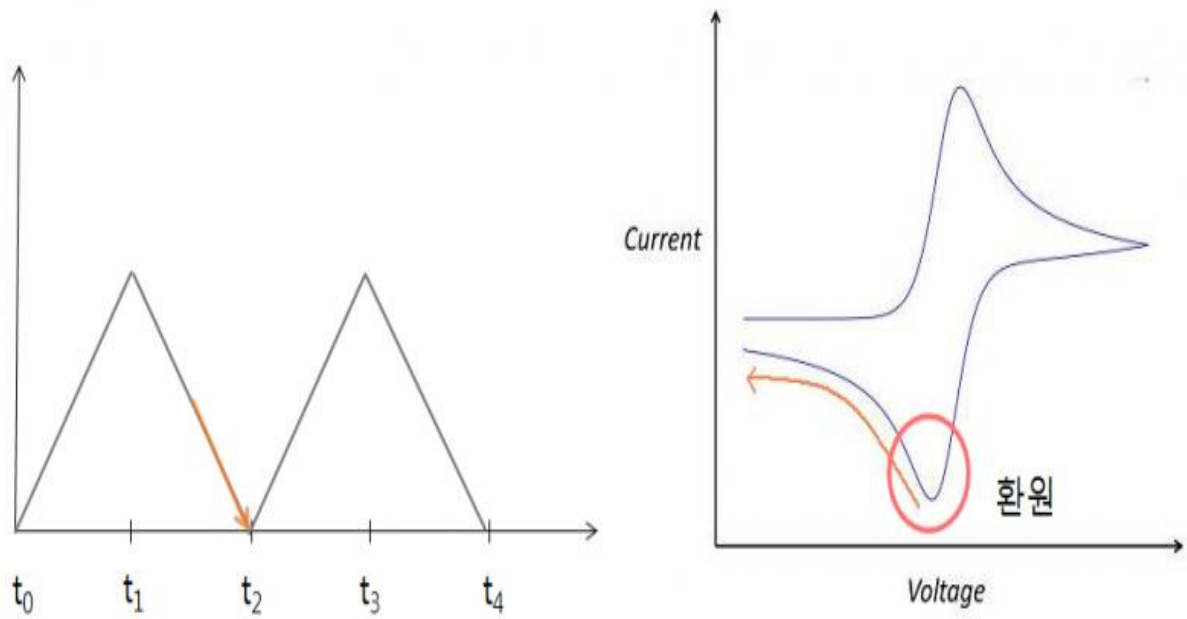




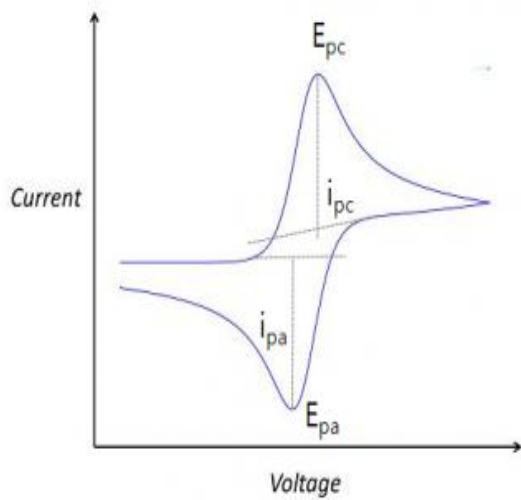
③ Anodic 흐름 증가



④ Anodic 흐름 감소



\* CV 그래프 분석



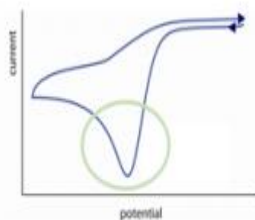
$E_{pc}$  : 전류가 최대일 때 전위/환원 전위  
 $E_{pa}$  : 전류가 최소일 때 전위/산화전위  
 $I_{pc}$  :  $E_{pc}$ 에서의 반응에 사용된 전류  
 $I_{pa}$  :  $E_{pa}$ 에서의 반응에 사용된 전류

표와 같이, CV 곡선을 그리면 산화·환원이 일어나는 전위와 전류를 파악 할 수 있다. 이를 분석하여, 실험결과 discussion 을 낼 수 있다.

\* CV 그래프를 분석해보면, 위와 같은 그림의 그래프가 항상 나오는 것이 아니다. 실험의 여러가지 요인으로 인해서, 다른 형태의 그래프 형태를 나타낼 수 있다. 두 가지 예를 들자면 다음과 같다.



이와 같이 이중으로 산화·환원 peak 점이 관찰되는 것은 산화·환원 반응을 일으키는 반응이 두 가지이거나 불순물이 있음을 알 수 있다.

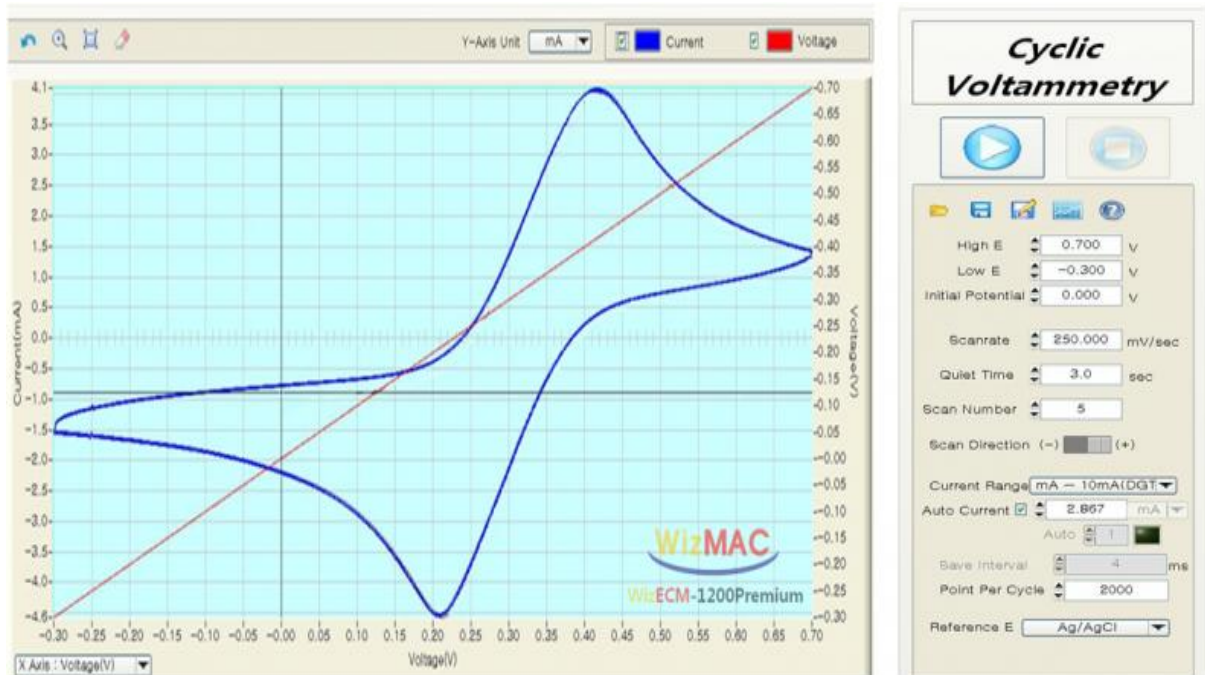


이 그래프는 환원 peak점만 관찰된다. 산화 peak점은 도식 되지 않았으므로 산화반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 즉, 이 반응은 산화·환원 반응이 일어나는 가역적인 반응이 아닌, 환원반응만 일어난 비가역적 반응이라고 할 수 있다.

[ Y축 왼쪽 : 전류( 파란색 ), Y축 오른쪽 : 인가전압( 빨간색 ) ]



\* WizECM-1200Primium 측정장비를 이용하여 3전극계에 대한 CV 그래프를 도식한 결과이다.

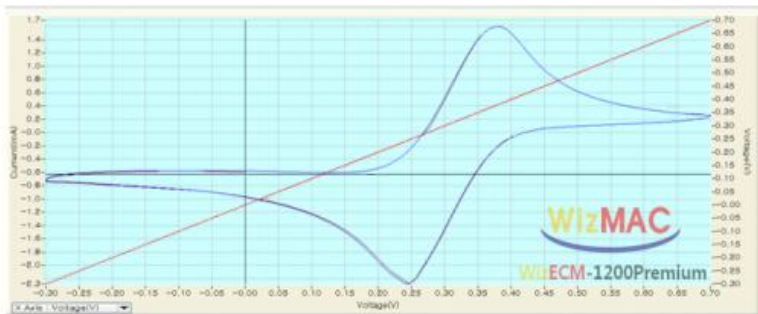


CV 그래프를 도식할때 실험 시료와 목적에 따라 전압범위와 Scan Rate, Scan Number( Scan 반복횟수 )등을 설정한다.

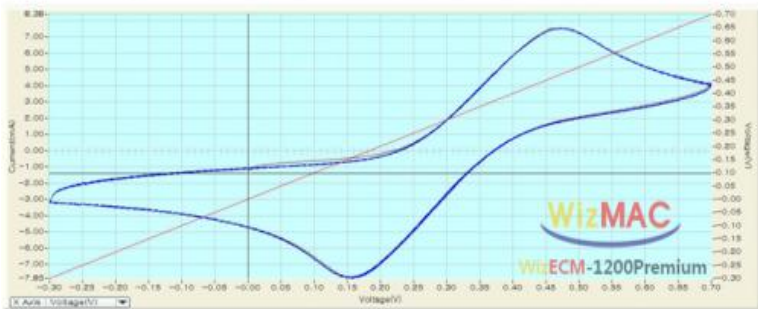
WizECM-1200Premium은 시료에 따라 Auto Current range기능에 의해 가장 적합한 Current Range를 도출해 낸다.

도식되지 않을 수 있으므로 주의하여 설정하여야 한다. Point Per Cycle은 Scan Rage에 따라 한 사이클에서 몇개의 샘플 데이터를 원하는지 계산 후 정한다.

Point Per Cycle가 높으면 정밀한 데이터를 볼 수 있으나 Scan Number가 많을때 저장 시간이 긴 단점이 있다.



→ Scanrate : 50 [mV/sec]



→ Scanrate : 1000 [mV/sec]

에너지 범위 0.7 ~ -0.3V 와 Current Range 1mA ~ 10mA 는 동일하나, Scanrate 만 달리 측정 하였다.

Scanrate 에 따라서 약간의 그래프 형태가 다르다. 이는 scanrate가 높을수록 도식하는 속도가 빠르기 때문이다.

여기서 scanrate가 빠르면 그래프 모양이 바뀌는 이유는 산화, 환원종이 있는 화학 반응 실험에서는 반응이 일어나기 위해 최소한의 시간이 필요하다. 하지만 scanrate가 매우 빨라지면 반응에 관련된 이온들의 반응속도 및 농도와 관련되어 그래프가 도식되는 것이다. 이 그래프가 도식되는 원리는 한 점 한 점, 정전압을 인가해주고 그에 따른 전류를 관찰하는 것인데, 그 실험과정을 매우 빠르게 하여 그래프를 그리는 것이다. 다시 말하면, scanrate가 매우 빠르면 그 한 점 한 점, 찍는 시간조차도 매우 빨라 그 짧은 시간 동안 계면에서의 이온의 분포 및 농도가 다르게 진행되어, scanrate가 느린 그래프와 차이가 나는 것을 관찰 할 수 있다. 후에 CV 를 측정할 때 알맞은 scanrate 값을 설정하여 그래프를 분석하여야 한다.

좀 더 정확한 그래프를 도식 하기 위해서는 point per cycle를 높이거나 scan number 를 높게 설정하는 방법이 있다. Point per cycle은 한 cycle 당 점을 도식하는 수를 말하는 것이고, scan number는 얼만큼 cycle 횟수를 도식하는지를 말한다.

#### **\* CV 장점**

다른 여러 측정법보다 CV가 가지는 의미가 다양하다.

- 반응물이 가역적/비가역적으로 반응여부가 판단이 가능하다.
- 산화 또는 환원 반응이 일어나는 전위창 관찰할 수 있다.
- 농도/전류 곡선을 그림으로써, 농도를 알 수 없는 물질의 농도 유추 가능하다.
- 주사속도, 온도, 반응물 농도, 지지전해질의 이온화 세기를 달리하며 여러 실험 가능하다.

그렇게 때문에, 일반적으로 CV 측정법을 여러 실험을 분석하는데 많이 쓰인다.

### \* ChronoAmperometry (CA) 정의

평형을 이루고 있는 전극에 전기화학 반응을 유도할 수 있는 충분히 큰 값의 전위를 스텝으로 인가하게 되면 전류의 흐름이 관찰된다. 즉, 전위를 계단 형태로 주고 시간에 따른 전류를 측정.

이와 같이 인가한 전위 스텝에 대하여, 시간에 따른 전류 신호를 관찰하는 것이 ChronoAmperometry이다.

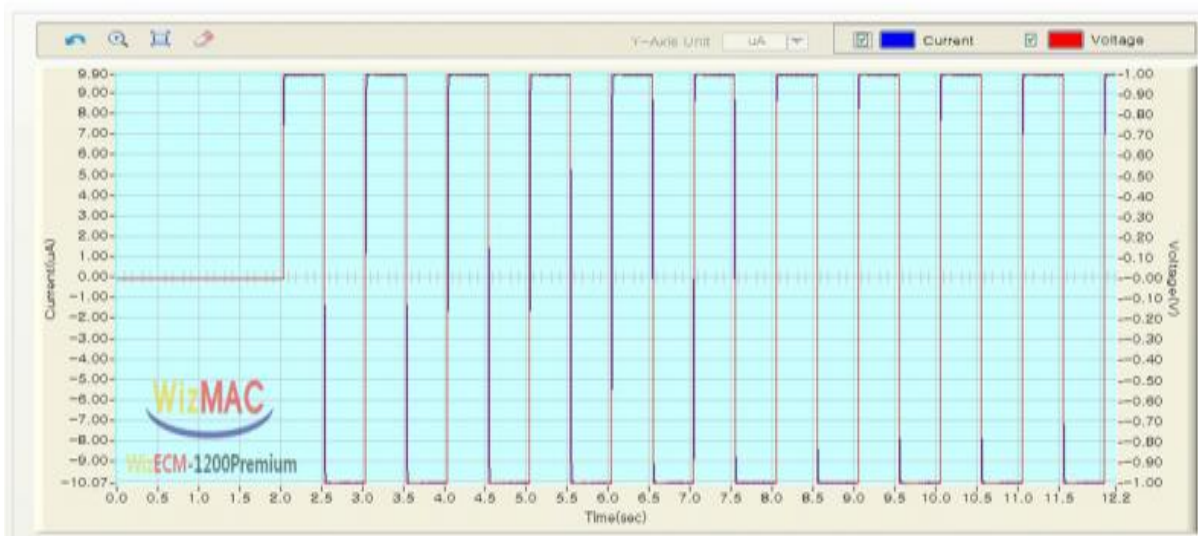
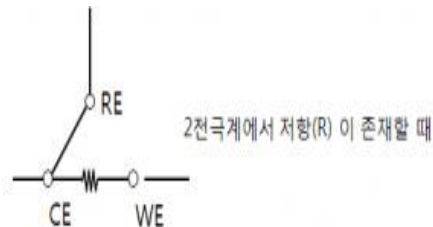
이 방법은 용액 내 활성물질의 확산계수를 측정하는 경우나, 속도론 및 메카니즘을 분석하고자 할 때 이용되는 방법이다.

CV와 같이 정전압( PotentioStat Mode )방식이나 분석시 인가되는 전압 파형이 현저히 다르다.

즉 과도상태를 극대화 함으로서 계면에서의 Capacitance 효과를 관찰하는데 많이 사용된다.

### \* 2전극계에서 저항(R) 이 존재할 때

CA 그래프 [ 전류 VS Time ]

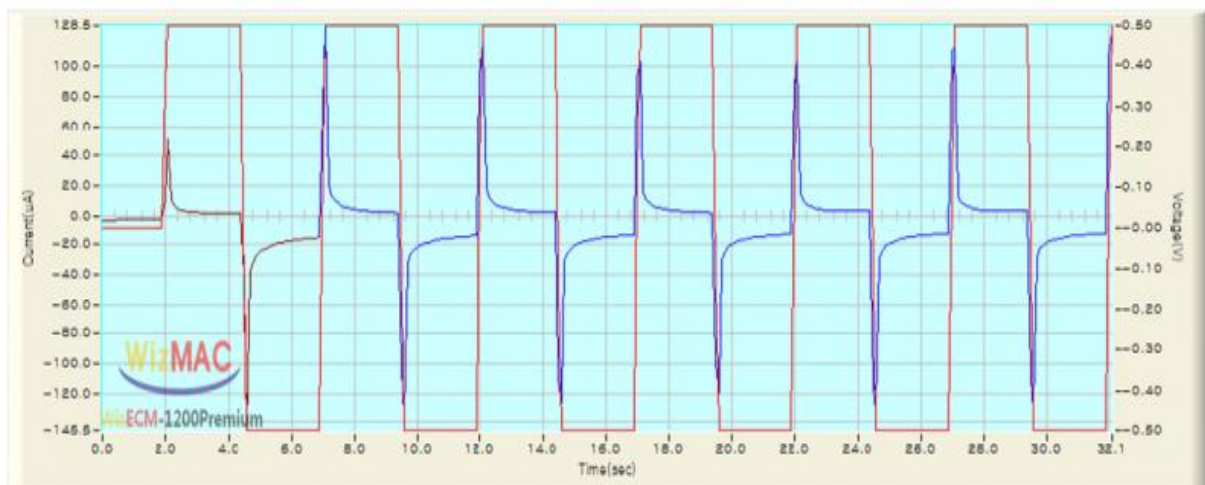
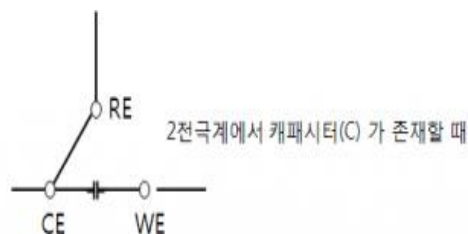


[ X축을 시간으로 나타낼때 ]

저항은 시간에 관계된 전류의 변화량을 보이지 않고 인가한 전압에 비례해서 전류가 일정하게 흐른다. **CA**는 정전압을 주며 전류의 흐름을 보는 것이다. 이는 그 전위를 일정하게 유지시키기 위해서는 그에 따른 전류가 변화하기 때문에, 전압 설정 값에 따라 전류 peak에도 영향이 가기 때문이다. 정전압이라고 해서, 같은 값의 즉 어떠한 수를 가지는 전압을 긴 시간 동안 가하는 것이 아닌, 한 순간 반응이 일어나는 동안에 전위를 유지시키는 것이다. 그래프 도식하는 것이 순간순간 한 점에서 정전압에 대한 전류 값을 찍어낸 것을 매우 짧은 시간 동안 반복적으로 진행하는 것이다. 일반적으로 CA 측정법은 전기화학적 회로를 분석할 때는 주로 커패시터 측정할 때 쓰인다. 커패시터에서는 전압에 대한 전류의 흐름으로 충·방전을 관찰한다. 전압에 따른 전류 값을 확인하며 충전이 제대로 되고 있는 건지, 재현성이 좋게 나타나는 커패시터인지 확인할 수 있다. 여기서 재현성이란, 반복된 충·방전 cycle에서 얼마나 동일한 값을 유지하는 것을 말한다. 재현성이 좋지 않다면 시간이 갈수록 충전되는 정도가 떨어져 성능이 떨어진다고 할 수 있다. 즉, 재현성이 좋을 수록 성능이 좋은 커패시터이다.

**\* 2전극계에서 커패시터(C)이 존재할 때**

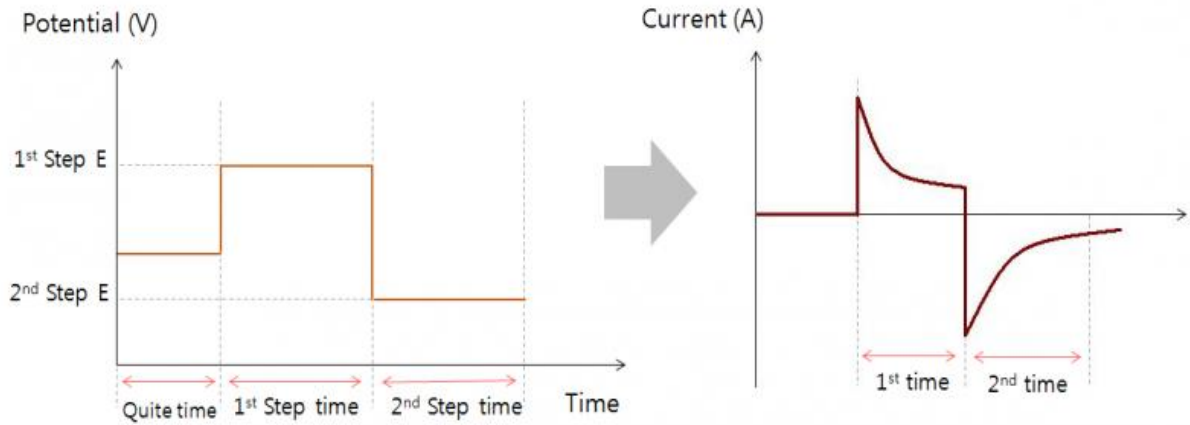
CA 그래프 [ 전류 VS Time ]



**[ X축을 시간으로 나타낼때 ]**

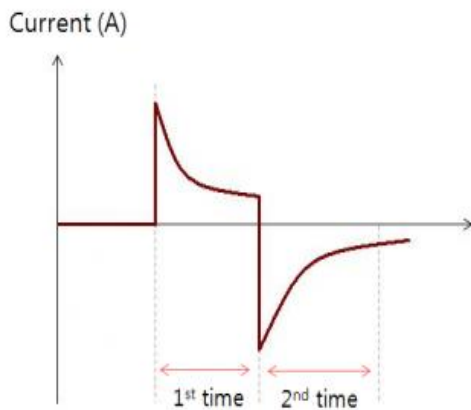
급격하게 높은 전압을 주었을 때, 커패시터의 특성상 전류가 높게 흐르는 것을 관찰할 수 있으며, 시간이 지날 수록 전류의 흐름이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그래프를 분석해보면, 어떠한 특성을 나타내는지 알 수 있고 따라서 커패시터가 존재함을 유추해볼 수 있다.

**\* 화학반응이 있는 전해질이 존재하는 일반적인 실험일 때**





## \* CA 정의



전압을 1<sup>st</sup> step으로 인가했다가 일정 시간 후 반대방향의 전위를 2<sup>nd</sup> step으로 인가하여 이때의 전류 값을 측정하는 실험이다.

첫번째 step인가 후 전류를 측정하고 다시 두번째 전압 step을 인가하여 역반응을 일으키는 과정에서 전류를 측정.

이 과정에서 얻은 anodic/cathodic current ratio를 측정함으로써 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있다.

## \*CV, CA 등의 측정 의의

예를 들어, 한 화학적인 실험을 진행시킬 때, 주로 먼저 CV 측정을 한다.

이는 실험이 제대로 진행되고 있는지 또는 결과가 제대로 도출되었는지 확인하기 위해서 CV 측정법을 이용한다. CV 측정을 하지 않고, 실험이 진행되는 것을 관찰하기 위해서는 실험 도중에 실험이 어떻게 진행되는지 눈으로 확인하였지만, CV 측정법을 이용하면 그럴 필요 없이 바로 측정기기로 확인할 수 있다.

먼저, CA, CP 와 같은 측정법이 아닌, CV 측정법을 실행한다. 왜냐하면 이 실험이 제대로 이루어지는지, 산화·환원이 제대로 이루어지는지, 어떤 불순물이 첨가되어있는지 확인해야 하기 때문이다. 실험이 온전하게 진행된 것을 확인한 후에 CA, CP 등으로 측정을 하고, 이 실험의 특성을 파악하는 것이 일반적이다.

주로 CV 와 CA 그래프를 비교하여, 실험 과정 및 결과에 대해서 분석한다. 특히 peak 점을 비교하는데 유용하다.

## \*교반 정도가 동일하고 정전압도 같지만, CA 와 CA 에서 peak 점이 다르다면 왜 그럴까?

이를 가지고 왜 그런지 의문점을 가져야 한다. 본 실험이 잘못 되었는지, 또는 측정하는 과정에서 오류가 났는지 생각해봐야 한다. 하지만 여기서 이러한 다른 peak 점을 가지는 이유는 두 가지로 설명할 수 있다.

첫 번째는 시료농도 또는 계면의 넓은 정도 두 번째는 교반 정도이다.

CA 에서는 급격한 전류 공급에 의해 짧은 시간에 peak 점이 도출된다. 이는 peak 점이 계면 주위의 이온농도에 영향을 거의 받지 않고, 원래 나타나야 하는 값이 나온 것이다.

이와 달리 CV 에서는 전극의 농도나 계면의 크기에 따른 주위 이온농도에 따라서 달라진다. 즉, 전극 주위의 이동농도가 감소하여 더 진행 되어야 하는 실험에 한계가 와서 CA 보다 낮은 peak 점을 떨 수 있다는 말이다.

**\* Potential Analysis (PA), OCV( Open Circuit Voltametry )정의**

전지에 부하가 걸려 있지 않을 때, 즉 외부에 전류를 방출하고 있지 않을 때 배터리의 두 단자 사이의 전위차를 분석하는 방법이다.

**\* Stripping Voltammetry (SV) 정의**

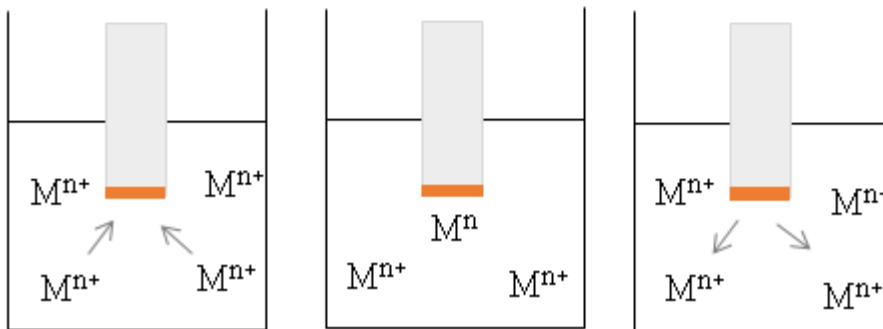
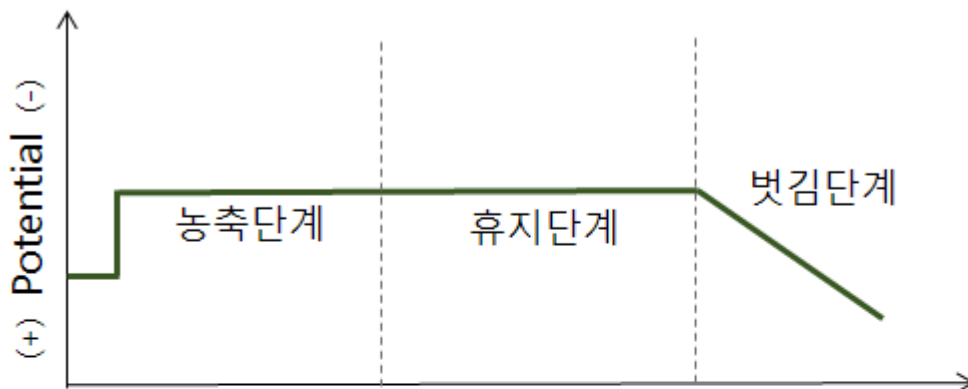
실험하고자 하는 물질을 전극상에 전해 석출하여 농축하고, 이어서 농축된 물질을 재용출 시킬 때의 전류 전위 곡선을 측정하여 전기화학 분석방법. 즉, 시료 용액에 대한 전기분해 단계를 통해 시료용액 중에 존재하는 분석대상 성분을 지시전극에 석출.

전압-전류법을 사용하여 전극의 표면에 석출되어 있는 성분을 용액 속으로 다시 벗겨낸다.

이러한 과정을 통하여 측정되는 전류로부터 용액 중 성분의 농도를 알아낼 수 있다.

지시전극으로 백금(Pt)와 같은 고체 전극을 사용하면 Stripping Voltammetry 라고 한다.

\* SV 정의



- \* 환원과정(=침전과정) : working 전극에 어느 정도의 전위가 걸리면 샘플 내 존재하는 중금속 이온들이 working 전극에 부착하며 농축된다.
- \* 산화과정(=벗김과정) : working 전극에 걸리는 전위가 음전위에서 양전위로 올라가며, working 전극에 도금된 중금속 이온들이 해당 중금속 고유 산화 전위에서 박리되면서 용출한다. 산화과정에서 용출된 중금속 이온들은 counter 전극에서 측정되어 중금속 농도를 계산하게 된다.
- \* Stripping Voltammetry 종류 : 양극벗김법(Anode Stripping) & 음극 벗김법(Cathode Stripping)
  - 음극벗김법에서 도금 단계에서 전위가 산화 전위에서 유지되고 산화된 화학종은 전위를 적극적으로 스위핑하여 전극에서 제거된다는 것을 제외하고 양극벗김법과 유사하다.
- \* 장점 : stripping voltammetry 는 예비농축(preconcentration)의 효과가 있기 때문에

농도가 묽은 시료용액에 대하여도 적용이 가능하며, 10<sup>-10</sup>~10<sup>-11</sup> M 정도의 감도를 보일 수도 있다.

즉, 매우 낮은 농도까지 측정이 가능한 고감도 측정 방법이다.

**\* ChronoPotentiometry (CP) 정의**

정전류( GalvanoStat Mode)방식을 이용한 분석법으로서 가장 대표적인 방법으로 정전류를 인가하면서 전압을 측정함으로써 정전류를 유지하기 위해서 시료의 저항이 변화되면 전압을 변화시키는 원리를 이용한 것이다.

즉 GalvanoStat 가 설정된 정 전류를 유지하기 위해 변화시키는 전압값을 관찰하면 시료의 저항변화를 관찰 할수 있는 원리이다.

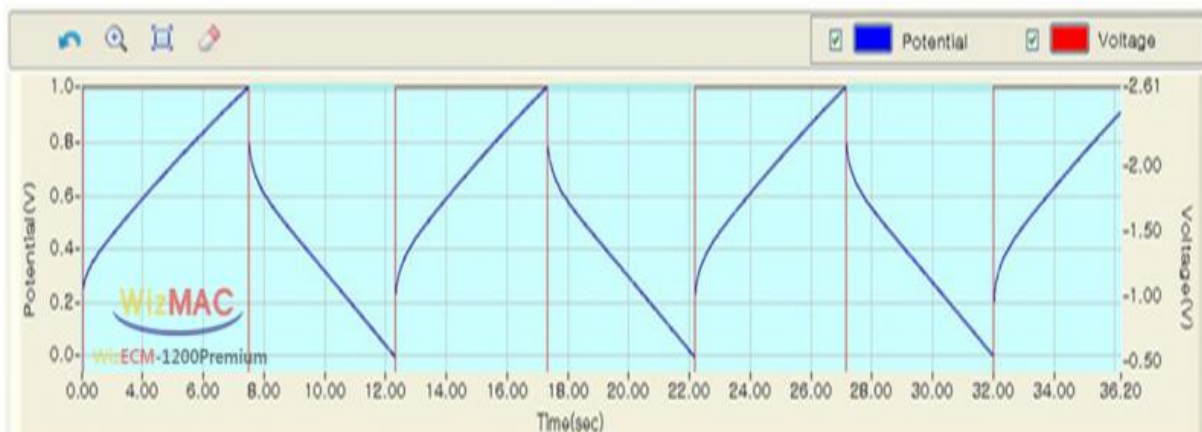
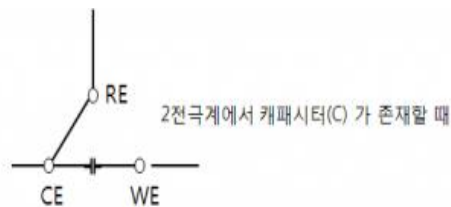
전극에서 전위의 변화율을 정전류로 측정하는 전기분석의 한 형태이다.

전해액을 정지 상태로 유지하고, 지시 전극과 보조 전극간에 일정한 전류를 흘려, 지시 전극 전위의 시각적 변화를 추적하는 분석법이다.

가장 기본적인 정전류 실험이며, 전류단계가 전기화학 셀에 적용된다.

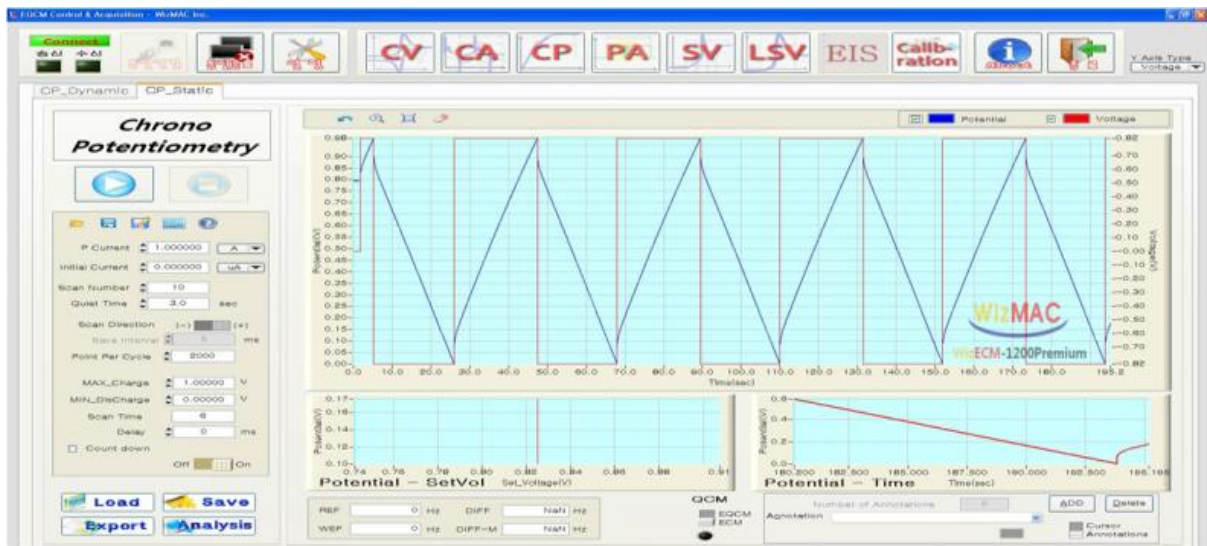
**\* 2 전극계에서 커패시터(C)이 존재할 때**

CP 그래프 [ 전압 VS Time ]



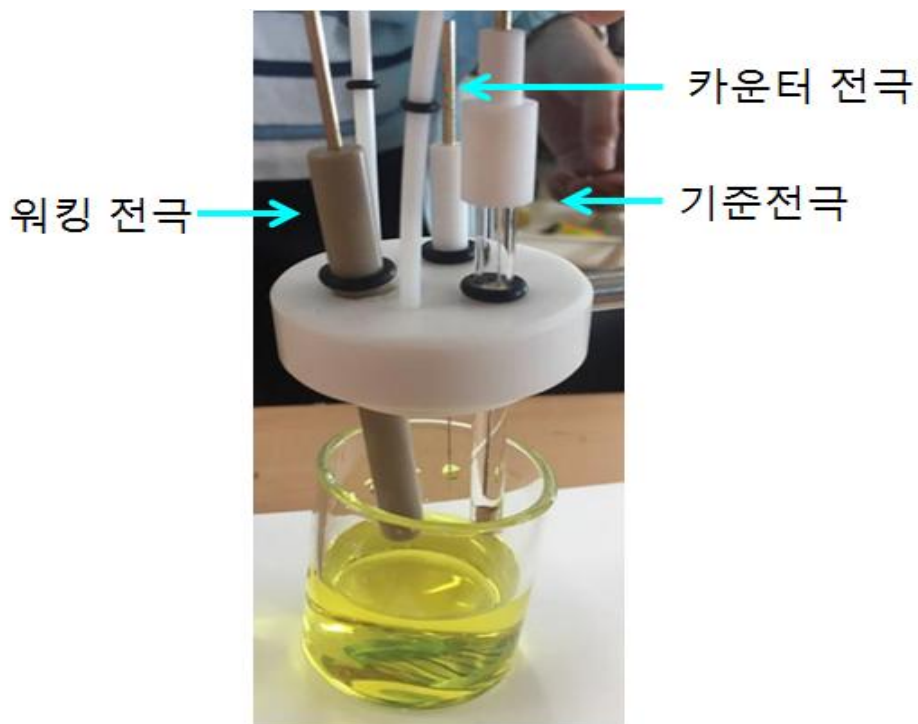
[ X 축을 시간으로 나타낼때, 정전류에 의한 충전=>전압변화 ]

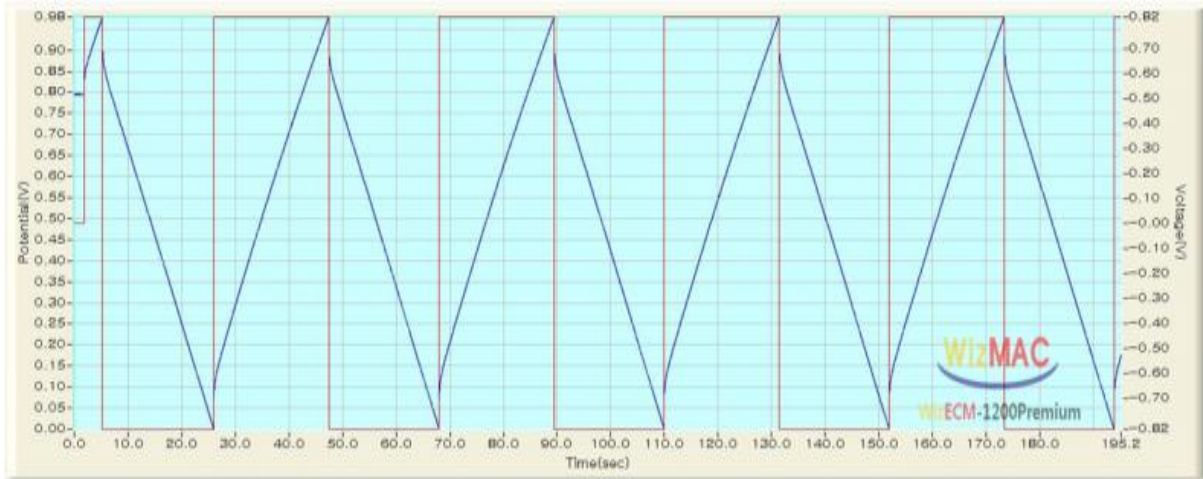
정전류를 인가하고 전압의 흐름을 관찰 하는 것인데, 전압이 높은 값을 나타낼 수록 커패시터의 정전용량이 좋은 것을 의미한다. 또한 반복적으로 전압의 그래프가 같은 크기를 나타낸다면 재현성이 좋은 커패시터라고 할 수 있다.



[ X 축을 시간으로 나타낼때, 정전류에 의한 충전=>전압변화 ]

\* 아래는 WizMAC WizECM-1200Premium 측정장비를 이용하여 3 전극계에 대한 CV 그래프를 도식한 결과이다.





[ X 축을 시간으로 나타낼때, 정전류에 의한 이온농도변화 => 전압변화 ]

정전류를 주어서 전위차를 측정한 CP 그래프 형태이며, 증가하고 감소하는 형태를 반복한다. 이는 3 전극계 실험을 한 결과값이며, 기준전극으로는 Ag/AgCl, 전해질로는 KNO<sub>3</sub> 로 사용하였다. 카운터 전극으로는 pt 전극, 워킹 전극으로는 carbon 전극을 사용하였고, 실험할 때 사용하였던 것은 K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 이다.

### Chrono Potentiometry

P Current: 1.000000 A

Initial Current: 0.000000 uA

Scan Number: 10

Quiet Time: 3.0 sec

Scan Direction: (-) [ ] (+)

Save Interval: 5 ms

Point Per Cycle: 2000

MAX\_Charge: 1.00000 V

MIN\_DisCharge: 0.00000 V

Scan Time: 6

Delay: 0 ms

Count down

Off [ ] On

### Cyclic Voltammetry

High E: 0.700 V

Low E: -0.300 V

Initial Potential: 0.000 V

Scanrate: 500.000 mV/sec

Quiet Time: 3.0 sec

Scan Number: 5

Scan Direction: (-) [ ] (+)

Current Range: mA ~ 10mA(DGT)

Auto Current:  6.594 mA

Auto: 1

Save Interval: 2 ms

Point Per Cycle: 2000

Reference E: Ag/AgCl

→ CP, CV 또 다른 CA PA SV LSV 또한 다 각자 측정할 때 지정 해야 하는 값이 이와 같이 각각 다르다.

**\* Potentialstat / Galvanostat Single 채널 모델 ( WizECM-1200Premium )**

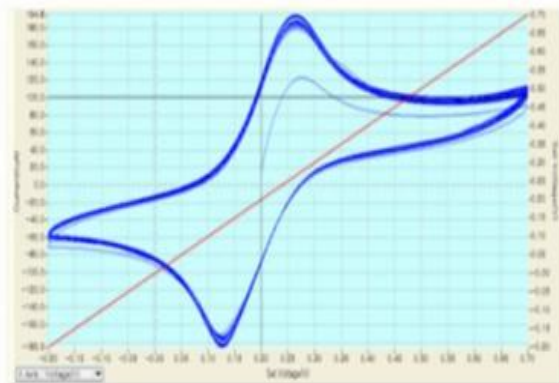


**※ 모델 주요 사양**

- Current Range : 1.5A~10nA
- Compliance Voltage : ±15V
- Control Voltage : ±5V
- 16bit ADC, DAC
- 1024 step Current Range
- 정확도 : 16bit < 0.01% f.s

이 모델로 Cyclic Voltammetry, Chrono Amperometry, Chrono Potentiometry, Potential Analysis, Stripping Voltammetry, Linear Sweep Voltammetry 측정가능하며, 전체적인 조작성이 편리하고 여러 개의 DATA 분석 비교 가능하다.

**\* Sample Data Example**



— Current  
— Scan Voltage

**CV DATA EXAMPLE**

Voltage range : -0.3V ~ +0.7V  
 Initial Potential : 0.2V  
 Scan rate : 50mV/s  
 Quiet time : 3.0sec  
 Scan number : 100  
 Current : 100μA  
 Reference Electrode : Ag/AgCl