

구리의 전압전류법적 파라미터에 미치는 압력의 영향

裴俊雄¹·李興洛·朴弘溍

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1989. 1. 27 접수)

Effect of High Pressure of Voltammetric Parameters of Copper

Zun Ung Bae,¹ Heung Lark Lee, and Hong Soon Bak

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received January 27, 1989)

요 약. Cu(II)의 환원반응의 전압전류법적 파라미터에 미치는 압력의 영향을 0.5 M KCl 수용액 중에서 조사하였다. 미소백금전극, 표준칼로멜전극 및 나선형 백금선을 작업전극, 기준전극 및 보조전극으로 사용하였다. 압력을 1기압에서 1,800기압까지 증가시킴에 따라 제 1환원파의 반파전위는 음전위쪽으로 많이 이동하였다. 그리고 제 1환원파와 제 2환원파의 확산전류는 1기압에서 약 1,000기압까지는 증가하였으나, 1,000기압 이상에서는 조금씩 감소하였다. 전 실험 압력범위 (1~1,800기압)에서 제 1환원파의 확산전류와 Cu(II)의 농도 사이에는 좋은 선형관계가 성립하였다. 각 환원반응의 가역성은 압력증가에 영향을 받지 않았다.

ABSTRACT. The dependence of voltammetric parameters on the pressure for the reduction of Cu(II) in 0.5M KCl aqueous solution has been studied. In this system micro platinum electrode, standard calomel electrode and a helix type of platinum wire were used as the working, the reference and the auxiliary electrode, respectively. With increasing the pressure from 1 to 1,800 bars, the half wave potentials of first reduction wave are shifted to the more negative potentials. And the diffusion currents of first and second reduction wave become considerably larger with increase in pressure from 1 to about 1,000 bars but are getting smaller beyond 1,000 bars. The good linear relationships between diffusion current and the concentrations of Cu(II) are established over all pressure range(1~1,800 bars). The reversibility of the each reduction step is not changed with increasing pressure.

서 론

전기화학 분야에 있어서 지금까지의 연구는 대부분 상압에서 이뤄지고 있으며, 고압하에서의 연구는 그 수가 매우 적다¹. 특히 화학연구에 전압전류법을 적용한 연구는 그다지 많지 않다^{2,3}. 전압전류법을 고압 화학연구에 적용하면 전극반응에 대한 압력효과를 조사할 수 있으며, 이 효과를 이용하여 고압하에서의 전극 반응메카니즘 연구와 열수분석 및 해양학적 분석이 가능하다. 본 연구실에서는 폴라로그래피로 고압에서의 전극반응에 관한 몇 편의 연구결과를 보고한 바 있다⁴⁻⁸. 그러나

폴라로그래피를 고압에 적용했을 때 고압 용기의 규모를 어느 정도 이상 작게 할 수 없다는 점과 많은 양의 수은을 취급해야 하는 어려움이 많았다. 따라서 작업전극으로서 미소 백금전극을 사용하면 수은을 사용할 때보다 고압 장치를 간단히 할 수 있고, 수은의 독성을 배제할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 실험에서는 작업전극으로 미소 백금전극을 사용하여 300 bar 단위로 1,800 bar 까지 압력을 높이면서 Cu(II)이 0.5 M KCl 수용액에서 환원될 때의 전압전류법적 파라미터인 반파전위, 확산전류, 전극반응의 가역성 등이 압력에 따라 어떻게 변하는지 조사하였다.

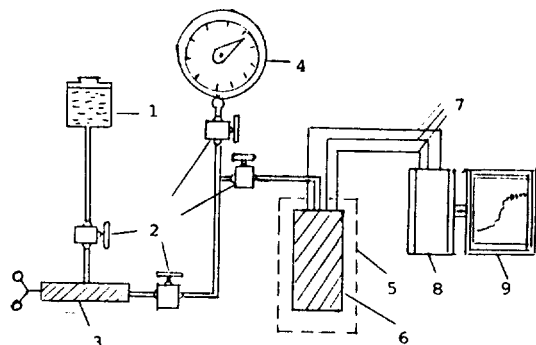


Fig. 1. Schematic diagram of voltammogram measurement apparatus for high pressure system. 1. oil tank, 2. pressure valve, 3. hand drive pressure generator, 4. pressure gauge, 5. thermostat, 6. voltammetric vessel, 7. electrode lead, 8. electroanalyzer, 9. recoder.

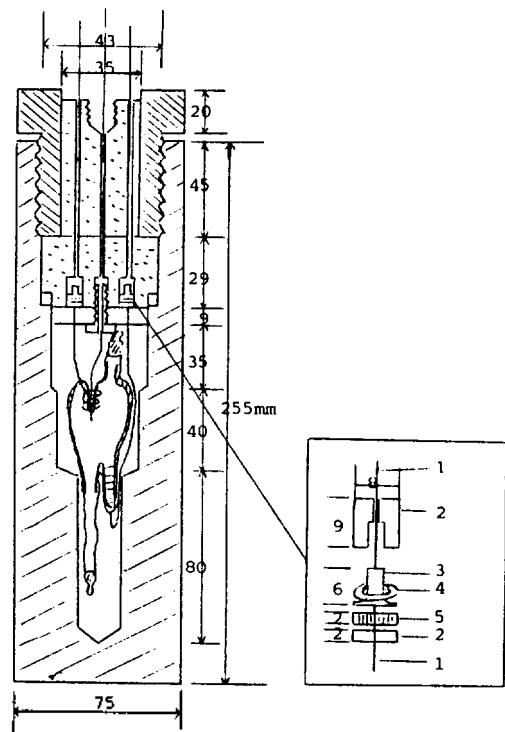


Fig. 2. High pressure vessel. 1. electrode lead, 2. bakelite, 3. brass, 4. rubber ring, 5. rubber.

실험

측정장치. 고압 전압전류법에 있어서 전압전류 곡선을 측정하는 장치는 Fig 1과 같이 고압 발생기 압력측정기, 항온조, 전해용기 및 electroanalyzer로 구성되어 있다. 고압 발생기는

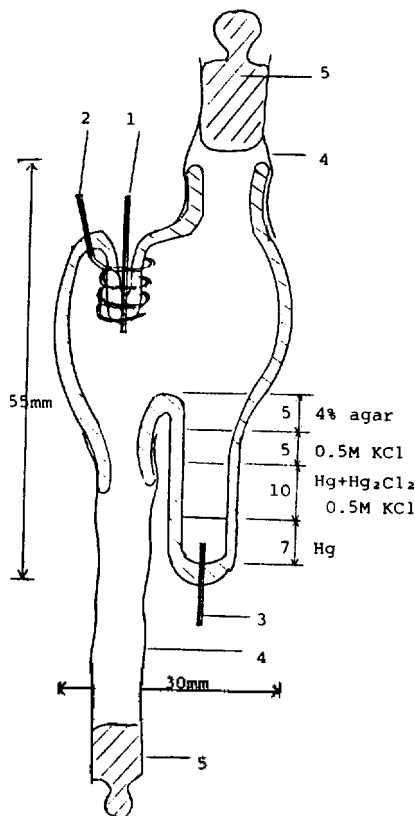


Fig. 3. Voltammetric cell assembly. 1. working electrode (Pt), 2. auxiliary electrode (helix type Pt wire), 3. reference electrode (N.C.E. 0.5M KCl), 4. teflon tube, 5. stopper.

Hand Pump 이고, 사용한 압력전달액은 전기 전도성이 거의 없는 파라핀 기름이다. 고압 용기 내의 압력 측정은 Heise의 High Pressure Gauge (burden)를 사용하였으며, 항온조는 실험실에서 제작한 것(±0.1°C)을 사용했다. 고압 용기와 Voltammogram 측정용 cell은 제작하여 사용했다. 곧 고압 전압전류 측정에 사용한 용기 구조는 Fig. 2와 같으며 발표되어 있는 문헌⁹⁻¹¹을 참고로 하여 만들었다. 용기의 재질은 크롬강철이다. 고압용 Voltammetric cell의 구성은 Fig. 3과 같다. 곧 전체 cell은 pyrex 유리재질이며, 백금선(φ0.7mm)을 봉입하여 작업전극을 제작하였다. 측정용액의 압력전달을 위하여 teflon tube를 사용하였으며, cell의 부피는 약 15ml였다. 측정은 3전극 방식을 이용하여 용액저항에 의한

Ohmic IR 강하를 기기적으로 자동 보상하였으며, 작업전극으로는 약 1 mm 되는 미소 백금선을 사용하였다. 보조전극으로는 나선형의 백금선($\phi 0.7$ mm)을 사용했다. 또 실험에 사용한 기준전극은 KCl의 농도를 0.5N 되게 한 칼로멜전극이었다. 각 환원반응에 관여하는 전자수는 PAR model 380의 controlled potential coulometry system을 사용하여 일정전위 전기량법으로 구하였다. 한편 전압전류 측정에는 PAR model 173, potentiostat/Galvanostat, PAR model 174, Polarographic Analyzer system, PAR model 175, Universal Programmer로 구성된 Electrochemical system을 사용하였다.

시 약. 시료용액은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (KANTO 제, 특급시약)을 3차 증류수에 녹여 $10^{-2} M$ 의 저장용액으로 만들고, 사용할 때마다 물려서 사용했다. 지지전해질로 사용한 KCl은 KANTO 제 특급품을 그대로 사용하였다.

Voltammogram의 기록. 0.5 M KCl 수용액을 지지전해질로 사용하고, Cu(II)의 농도는 $4.0 \times 10^{-3} M$ 에서 $8.0 \times 10^{-3} M$ 까지로 차츰 높였다. 차전압 범위는 $+0.5 \sim -0.5 V$ vs. N.C.E.이며 다음과 같은 순서로 직류 및 순환 전압전류곡선을 측정 기록하였다. 곧 전해셀에 용액을 채운 다음, 정제한 고순도 질소를 25분 동안 통과시켜 용존산소를 제거한 후, teflon tube의 마개를 막고, 고압용기에 연결한다. 항온조에서 1시간 정치한 후, 전압전류곡선을 기록하여 1 bar의 값으로 하였다. 또한 용액을 교환할 때마다 2.0 M HNO_3 용액으로 작업전극과 보조전극을 씻고, 지지전해액만을 용기에 채운 후, 가전압 범위에서 전압을 여러번 왕복 주사하여 전극의 활성화와 함께 재현성에 특히 유의하였다. 18°C에서 30°C까지로 온도를 변화시키고, 300 bar 단위로 압력을 올리면서 전압전류곡선을 3~4회 기록하여 재현성을 확인하면서 측정하였다. 직류 전압전류곡선에 나타나는 환원파의 유형과 가역성을 조사하기 위하여 같은 방법으로 순환 전압전류곡선도 기록하였다. 한편 환원반응에 관여하는 전자수의 측정은 지지전해질이 포함된 용액에서 전기활성화시킨 백금망을 작업전극으로 하였다. 일정한 농도($2.0 \times 10^{-4} M$)의 구

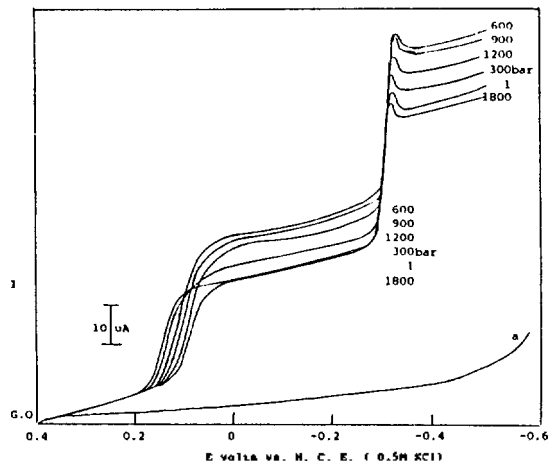


Fig. 4. DC voltammograms for the reduction of $5.0 \times 10^{-3} M$ Cu(II) under various pressures at 20 °C. a; supporting electrolyte (0.5M KCl).

리용액 일정량(10 ml)을 정전위 전기량 측정 전해조에 넣고, 환원전위인 $-0.050 V$, $-0.450 V$ vs. S.C.E.에서 전해하여 소요된 전기량을 구한다. 또 동일한 조건에서 측정된 지지전해액만의 용액을 전해할 때 소비된 전기량을 구하여 보정하였다.

결과 및 고찰

Cu(II)의 전압전류그램. $4.0 \times 10^{-3} M$ 에서 $8.0 \times 10^{-3} M$ 까지의 Cu(II)의 직류 및 순환 전압전류곡선을 1 bar에서 1,800 bar의 압력범위에서 측정하였다. Fig. 4에는 여러 압력하에서 $5.0 \times 10^{-3} M$ Cu(II)의 직류 전압전류곡선을 대표적으로 나타내었다. 그림에 나타낸 G.O는 galvanic current가 영인 지점을 가르킨다. a는 잔류전류를 나타내고 있다. 또 환원전류의 유형과 가역성을 조사하기 위해 농도와 전압 주사속도를 변화시키면서 측정된 순환 전압전류곡선을 대표적으로 Fig. 5와 6에 나타내었다.

환원 반파전위. 측정되는 환원파의 반파전위를 대각선법으로 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 제1환원파의 반파전위값은 압력이 증가함에 따라 음전위쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이 결과를 전보⁴에서 밝힌 단순 금속이온의 경우와 일치하는 경향이다. 한편 제2환원파의 반파

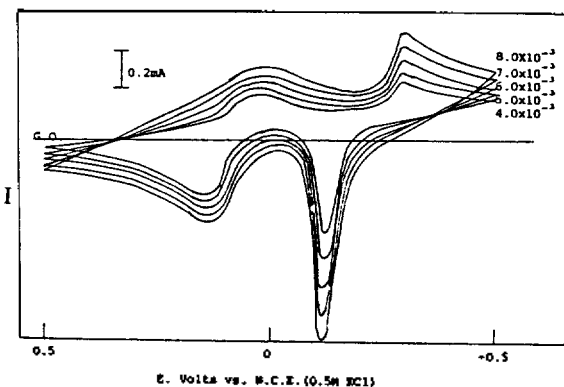


Fig. 5. Cyclic voltammograms of various concentrations in 0.5M KCl solutions at 20°C and 1 bar.

전위의 이동은 아주 작았다. 일반적으로 용액의 조성이 일정하면 단순 금속이온의 반파전위는 일정하다. 그러나 압력의 변화로 반응의 가역성이 바뀌거나 용매의 유전상수 변화로 인한 착물의 해리도가 바뀌면 반파전위가 변하게 된다¹². 2,000 기압까지의 압력으로 원자의 크기나 분자의 원자간격을 변화시킬 수는 없으나⁹, 이온의 용존상태나 용매화 부피는 바뀔 것이므로 압력에 따른 전극전위의 변화가 있을 것으로 생각된다. 평형론적 입장에서 다성분계의 전기화학적 성질의 변화를 조사해 보면, 압력변화에 따른 전극전위의 변화 ΔE 는 다음과 같이 나타낼 수 있다^{13,14}.

$$nF\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,\mu} = -\Delta \bar{V} = -(\Sigma V_p - \Sigma \bar{V}_r)$$

여기에서 F 는 Faraday 상수, μ 는 이온세기, $\Delta \bar{V}$ 는 산화, 환원반응을 일으키는 화학종의

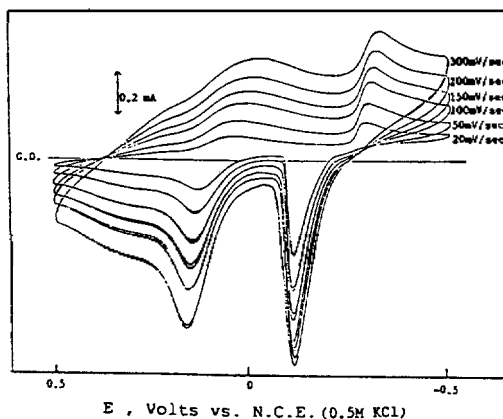


Fig. 6. Cyclic voltammograms of various scan rate for $7.0 \times 10^{-3} M$ Cu(II) in 0.5M KCl solution at 20°C and 1 bar.

partial molar volume의 차이이다. 이 식으로부터 압력변화에 따라 전극전위는 변하고, 그 변화값은 전극반응 전후의 전기활성 물질의 부피변화와 같다는 것을 알 수 있다. Table 1로부터 Cu(II)의 단위 압력당 반파전위의 변화량을 계산하여 보면, 제 1환원파의 경우에는 $-34 \mu V/\text{bar}$ 이다. 이처럼 압력이 증가함에 따라 환원 반파전위가 음전위로 이동하는 것은 반응물질인 Cu(II)이 압력 증가에 따라 용매화 에너지가 더욱 커지고, 용매화된 이온이 더욱 안정하게 됨을 뜻한다. 본 실험에서 구한 구리이온의 단위압력당 반파전위의 변화값이 Hills 등의 결과^{9,15}($10 \mu V/\text{bar}$)보다는 큰 값이나, 전보에서 밝힌 단순 금속이온⁴의 경우와는 비슷한 값이다. 그리고 제 2환원파의 반파전위는 압력의존성이 매우 작았다. 한편 일정전위 전기분

Table 1. DC voltammetric half wave potentials ($E_{1/2}$) of various Cu(II) concentrations in 0.5M KCl solution by varying pressure at 20°C

P(bar)	$E_{1/2}$ (mV vs. N. C. E.)									
	1st reduction wave, $C(M) \times 10^{-3}$					2nd reduction weve, $C(M) \times 10^{-3}$				
	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
1	129	129	130	127	127	-285	-300	-300	-289	-289
300	114	111	114	112	112	-289	-301	-300	-289	-300
600	107	104	106	105	106	-300	-289	-287	-300	-300
900	91	89	92	91	90	-300	-300	-288	-300	-300
1,200	80	78	82	83	81	-288	-289	-300	-301	-301
1,500	74	73	74	75	76	-300	-300	-300	-300	-289
1,800	65	66	64	66	67	-300	-301	-300	-300	-300

Table 2. Diffusion current of various Cu(II) concentrations in 0.5M KCl solution by varying pressure at 20 °C

C(M) × 10 ⁻³ M	Diffusion current (i _p), μA						
	P(bar)						
	1	300	600	900	1200	1500	1800
4.0	19	24	28	28	26	23	20
5.0	24	30	34	33	30	25	23
6.0	29	34	37	37	32	31	29
7.0	37	38	40	42	38	37	36
8.0	40	42	43	46	45	53	43

해법으로 구한 각 환원파에 관여하는 전자수는 각각 1개 (n=1)로 나타났다.

확산전류. 농도와 압력을 변화시키면서 측정된 제 1환원파의 확산전류를 Table 2에 나타내었다. 이 표에 의하면 대체로 900 bar 까지는 확산전류가 증가하고 있으며, 900 bar 보다 높은 압력에서는 확산전류가 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다.

미소 백금전극과 같은 정지전극에서 확산전류 식¹⁶은 다음과 같다.

$$I_d = nFACD/1$$

이 식에서 n은 전자수, F는 Faraday 상수, A는 전극면적, C는 농도(mole/l), D는 확산계수, l은 확산층의 두께이다. 압력변화에 따른 확산전류의 변화는 주로 용액의 물성변화에 기인되며 크게 영향을 미치는 것으로 밀도, 점성도, 유전상수, 전기전도도이다. 밀도의 변화에 관계되는 용액의 압축율은 매우 작으므로 (5.0 × 10⁻⁴/bar) 보통 무시한다. 액체의 점성도는 일반적으로 압력에 비례한다. 그러나 물의 점성도는 0~33°C까지의 온도범위에서 1,000기압까지는 압력증가에 따라 감소하나, 1,000기압보다 높은 압력에서는 정상적인 증가를 보인다⁷⁻¹⁹. 또 액체의 유전상수는 온도가 낮아질수록, 또 압력이 높아질수록 커진다²⁰. 유전상수와 용액의 활동도계수는 대체로 비례하는 것으로 보고되어 있다⁹. 또 압력증가에 따라 이온의 확산계수가 증가하므로 이온의 전기전도도 증가하게 된다. 이상의 내용들을 종합해 볼 때, 압력이 높아지면 전해질 용액의 밀도의 증가, 물의 점성도의 감소(1,000기압까지), 유전상수와 활동도계수의 증가, 당량전도도의 증가 등으

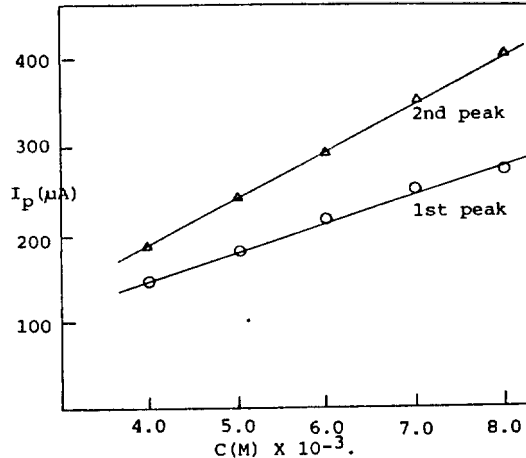


Fig. 7. Relationship between peak current(I_p) and concentration of Cu(II).

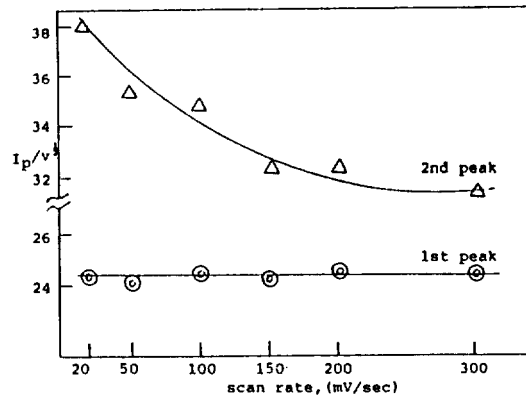


Fig. 8. Peak current function, I_p/V^{1/2} with various scan rates for 7.0 × 10⁻³M Cu(II) in 0.5M KCl solution at 20 °C and 1 bar.

로 인하여 확산전류가 증가할 것으로 예측되며, 이는 실험결과와도 좋은 일치를 보여주고 있다. 그러나 900 bar 보다 높은 압력에서 확산전류가 감소하는 이유는 물의 점성도 증가요인이 다른 여타의 요인보다 크게 작용한 것으로 추정되며, 이러한 경향은 전보⁶와 일치한다. 그러나 압력에 따라 용액물성의 변화값이 거의 알려져 있지 않으므로 위의 여러가지 인자들이 확산전류에 미치는 기여도를 정확하게 알 수는 없다.

환원전류의 유형. 환원전류의 유형조사에 순환 전압전류곡선을 이용하였다. 농도와 전위주사속도를 변화시키면서 순환 전압전류곡선을 측정하여

Table 3. The transfer coefficient of the each reduction step by varying pressure and temperature

P(bar)	1st reduction wave				2nd reduction wave				
	21 °C	24 °C	27 °C	30 °C	18 °C	21 °C	24 °C	27 °C	30 °C
1	0.54	0.55	0.50	0.53	0.93	0.94	0.95	0.91	0.92
300	0.50	0.56	0.53	0.51	0.91	0.91	0.94	0.97	0.93
600	0.51	0.53	0.56	0.52	0.95	0.90	0.93	0.91	0.96
900	0.52	0.53	0.59	0.54	0.92	0.93	0.90	0.97	0.92
1200	0.60	0.57	0.54	0.51	0.93	0.93	0.98	0.92	0.93
1500	0.57	0.52	0.51	0.57	0.95	0.92	0.95	0.91	0.93
1800	0.50	0.52	0.56	0.53	0.95	0.97	0.91	0.90	0.95

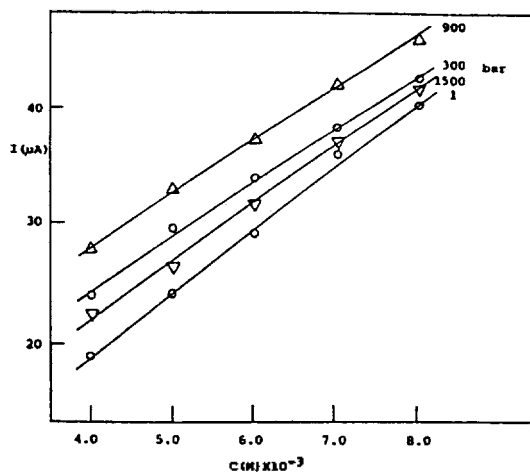


Fig. 9. Calibration curves for the determination of Cu(II) under various pressures.

구한 환원 봉우리전류 (I_p)와 농도 및 전위주사속도 (V)의 평방근 사이의 관계를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 이 표에 의하면 제 1환원파의 확산전류는 농도와 $V^{1/2}$ 에 비례하였으며 제 2환원파의 확산전류는 농도에는 비례하나 $V^{1/2}$ 과는 비례하지 않음을 알 수 있다. Nicholson²¹에 의하면 반응이 가역적이든 비가역적이든 순환 전압전류법적에서 환원전류가 확산 지배적일 때 봉우리전류 (I_p)가 반응물질의 농도와 전위주사속도 (V)의 평방근에 비례한다고 하였다. 따라서 본 실험결과로부터 제 1환원파는 확산지배적인 전류이며, 제 2환원파는 다른 유형의 전류가 포함된 것으로 추정된다. 제 2환원파의 환원전류는 Fig. 4에서 볼 수 있는 극대현상과 또 Fig. 5의 결과에서 재산화파의 peak current가 환원파의 peak current보다 큰 것으로 보아 환원 생성물인 Cu(O)가 전극에 흡착되는 흡착전류인

것으로 생각된다.

환원파의 가역성. 순환 전압전류법에서 전위주사속도 (V)를 변화시키면서 봉우리전위 (E_p)를 측정하여 E_p 와 $\log V$ 사이의 관계를 도시하면 직선이 얻어지고, 아래의 식²¹으로부터 그 기울기값은 $1.15 RT/\alpha n_a F$ 가 된다.

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left\{ 0.78 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{K^\circ} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_a F V}{RT} \right) \right\}$$

Table 3에는 전위주사속도를 20 mv/sec에서 300 mv/sec로 변화시키면서 순환 전압전류곡선을 측정하여 위 식으로부터 계산한 전이계수 (α)값을 나타내었다. 이 표에 의하면 전이계수값은 온도와 압력변화에는 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

고압하에서의 정량성. 일정한 압력하에서 Cu(II)의 농도를 바꿔가며 환원 제 1파의 확산전류값을 측정하여 도시한 점정선을 Fig. 9에 나타내었다. 이 실험결과로부터 고압하에서도 전압전류법으로 실험농도인 $4.0 \times 10^{-3} M$ 에서 $8.0 \times 10^{-3} M$ 농도범위까지 정량할 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 1987년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사료를 드립니다.

인 용 문 헌

1. A. H. Ewald and S. C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1443 (1957).
2. M. Sato and T. Yamada, *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **26**, 26 (1980).

3. M. Fleischmann, W.B. Gara, and G.J. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 313 (1975).
4. H. L. Lee, Z. U. Bae, and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **28**, 315 (1984).
5. H. L. Lee, Z. U. Bae, and J. H. Yun, *Research Rev. of Kyungpook National Univ.*, **39**, 87 (1985).
6. H. L. Lee, Z. U. Bae, and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 197 (1985).
7. H. L. Lee, Z. U. Bae, and J. H. Yun, *ibid.*, **31**, 444 (1987).
8. H. L. Lee, Z. U. Bae, Yu. C. Park, and J. H. Yun, *ibid.*, **32**, 30 (1988).
9. G. J. Hills, *Talanta*, **12**, 1317 (1965).
10. M. Sato, T. Yamada, A. Kuwahara, and H. Karatani, *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **25**, 77 (1979).
11. G. J. Hills and R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 316 (1965).
12. P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, Chap. 4, 1954.
13. G. J. Hills and P. J. Oviden in P. Delahay and C. W. Tobias (Eds), "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 4, Interscience, New York, p. 185, 1966.
14. M. Sato and T. Yamada, *Rev. Polarogr. (Kyoto)* **23**, 113 (1977).
15. G. J. Hills and D. R. Kinnibrush, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1111 (1966).
16. H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1061 (1941).
17. K. E. Weale, "Chemical Reactions at High Pressure". Chap. 1, E. and F. N. Spon, London, 1967.
18. P. W. Bridgmann, *Proc. Ann. Acad. Arts. Sci.*, **61**, 67 (1926).
19. K. E. Bett and J. B. Cappi, *Nature*, **207**, 620 (1965).
20. B. B. Owen, R. C. Miller, C. E. Miller and H. L. Cogan, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2065 (1961).
21. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).