

전기화학분석 원리의 이해

김 동 원

1. 서 론

최근의 전기화학측정법은 단지 분석법으로만 사용되지 않고, 새로운 센서 개발, 기능성막 제작, 새로운 전지 및 콘덴서 소재 개발, 표시기록용 정보 변환소자 개발, 분자 전자공학 소자 개발, 센체계에서 전자기동과정의 연구 등에 이용되고 있어 전기화학분야 뿐만 아니라, 고분자, 생명공학, 무기화학, 재료화학, 의학, 약학, 전자공학 등의 많은 분야에서 중추적인 역할을 담당하고 있다. 특히 고분자 연구 분야에도 전기화학적 측정이 행해지는 기회가 점차로 증가되고 있는 실정으로, 순환전압전류법, 폴라로그래피, 임피던스법 등 여러 화학종의 산화-환원성, 전자상태 및 전기화학적 반응 메카니즘을 체계적으로 분석하기 위하여 이미 널리 사용되고 있다. 본 고에서는 $O + n e \rightleftharpoons R$ (여기서 O는 산화종을, R은 환원종을 의미함) 인 단순한 반응계의 전극 반응을 조사하기 위하여 전기화학측정법을 적용하는 경우, 각 측정법의 기초적인 원리 및 특징 그리고 각 측정법에서 얻어진 신호로부터 얻을 수 있는 정보 등에 관하여 간략히 서술하고자 하였다. 수많은 전기화학분석법중에서도 실험실에서 사용 빈도가 비교적 높은 전위조절법(potentiostatic experiment)을 중심으로 전개하고자 한다.

2. 전기화학셀과 전극

용액 내에서 전극 전위를 측정하려면 두 개의 전극을 사용하여 두 점 사이의 전위차를 측정하여야 한다. 전위차를 측정할 때 일반적으로 사용되는 셀 구성의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 각 셀에서 측정하고자 하는 전극을 작업전극(working electrode)이라 하며, 여기에 다른 또 하나의 전극을 연결하여 전위차를 측정하게 된다. 2 전극셀은 작업전극과 기준전극(reference electrode)으로 구성되고, 셀 전류는 두 전극 사이를 통하여 흐른다. 전위조절기를 이용하여 두 전극 사이에 전압(E_{app})을 인가하게 되면 전류 i 가 흐르는데, 이 때 작업전극의 전위(E)는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E_{app} - iR_s \quad (1)$$

여기에서 R_s 는 전해질 용액의 저항이다. 전위의 변화에 따라 전류를 측정하는 전압전류법(voltammetry)에서는 용액의 저항으로 인한 전압강하(potential



김동원

1990 한국과학기술원 화학공학과 (학사)
 1992 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
 1996 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
 1996~2000 삼성종합기술원 선임연구원
 2000~ 현재 한밭대학교 공업화학과 조교수

Fundamentals of Electrochemical Analysis

한밭대학교 공업화학과 (Dong-Won Kim, Department of Chemical Technology, Hanbat National University, San 16-1, Dukmyung-Dong, Yuseung-Gu, Taejon 305-719, Korea)

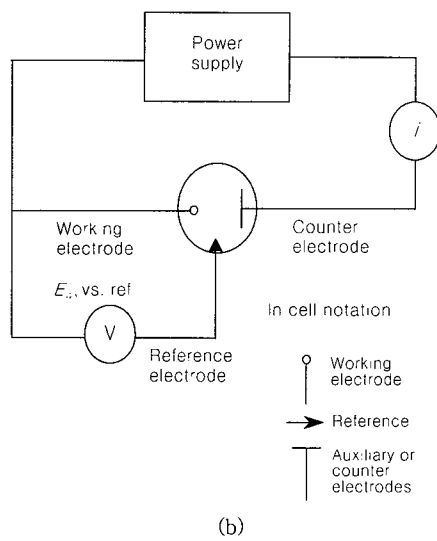
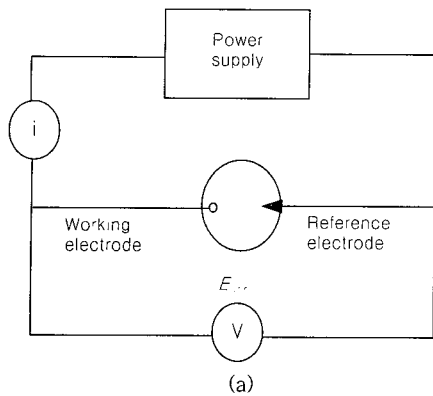


그림 1. 전기화학측정용 셀 및 회로. (a) 2 전극셀, (b) 3 전극셀.

drop) 때문에 작업전극의 전위는 가한 전위와 iR_s 만큼 차이가 나게 된다. 또한 기준전극을 통하여 큰 전류가 흐르면 기준전극의 전위를 결정하는 전극/전해질 계면에서 전기화학 활성종인 산화제와 환원제의 농도가 변화하여 기준전극의 전위는 평형값으로부터 벗어난다. 이로 인하여 작업전극의 전위는 인가한 실제 전위보다 감소된 값을 갖게 되므로 측정시 유의해야 한다. 그러나 iR_s 값이 1 mV 보다 작게 되는 조건에서는 2 전극셀을 이용하여 측정하여도 무방하다. 따라서 2 전극셀을 사용하여 전기화학 분석을 하는 경우에는, 전해질 용액의 저항을 가능한 낮추고, 전류를 작게 흐르게 하여 전압강하를 가능한 작게 하여야 한다. 전해질 저항이 높거나, 흐르는 전류가 큰 경우에는 iR_s 에 의한 오차를 가능한 최소화하기 위하여 3 전극셀을 이용

해야 한다. 이 때의 전기화학셀은 작업전극, 기준전극 및 상대전극(counter electrode)으로 구성된다. 3 전극셀에서는 전류가 작업전극과 상대전극의 사이에서 흐르고, 작업전극의 전위는 기준전극을 기준으로 하여 전위조절기로 조절된다. 이 때 작업전극과 기준전극 사이의 전위차는 전극 반응에 의해 흐르는 전류값에 관계없이 정확하게 측정할 수 있다.

3. 전기화학분석법의 일반적 고찰

전기화학분석을 쉽게 설명하면 그림 2에 나타난 바와 같이, 주어진 계에 전기적 자극(electrical excitation)을 주었을 때, 주어진 자극에 대한 계의 화학적 응답(chemical response)을 분석하는 것이라 할 수 있다. 전기화학자들은 이와 같은 전기적 자극에 대하여 물질이 수반하는 전자의 이동(산화 또는 환원)에 대하여 연구한다. 이러한 산화 및 환원 반응을 레독스(redox) 반응이라 총칭하며, 이들에 대한 연구는 활성종의 농도, 평형상수, 반응 메카니즘 뿐만 아니라, 전극 표면에서 일어나는 전자이동반응, 흡착 등 일련의 현상에 대한 많은 정보를 가져다 준다. 전기화학 실험에서는 일반적으로 전위차(E), 전류(i), 전하량(Q), 시간(t)의 4개 변수중에 하나 또는 그 이상을 측정하게 된다. 각 실험에서 주어진 계의 응답 형태는 어떠한 변수가 자극신호(excitation signal)로 사용되었는가에 의존한다. 얻어지는 응답형태를 다양한 변수를 사용하여 여러 가지 형태로 나타냄으로써 많은 정보를 얻을 수 있는 것이다. 이 때 조절변수 및 관측하는 신호에 따라 선형주사전위법(linear sweep voltammetry), 순환전압전류법(cyclic voltammetry), 시간대전류법(chronoamperometry), 시간대전하법(chronocoulometry), 시간대전위차법(chronopotentiometry), 폴라로그래피(polarography), 임피던스법과 같은 다양한 전기화학 측정법이 있는

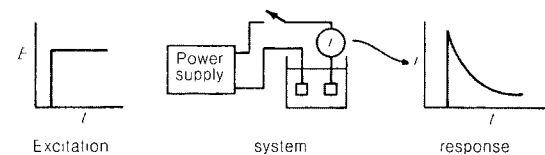


그림 2. 전기화학실험에서 자극신호와 응답신호.

데, 이 중에서 대표적인 몇 가지 측정법에 대한 자세한 원리, 특징, 얻을 수 있는 정보 등에 대해서 설명하기로 한다.

4. 전기화학분석 원리

4.1 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)

선형주사전위법은 **그림 3**에 나타난 바와 같이, 작업전극의 전위를 초기전위 E_i 에서 양 또는 음의 방향으로 일정속도 $V(V/sec)$ 로 변화시켜서 전류-전위 곡선을 측정하는 방법이다. 가역적인 전극 반응의 경우, 피크 전류 i_p 는 식 (2)와 같이 주어진다.

$$i_p = 0.446nFAC \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} V^{1/2} D^{1/2} \quad (2)$$

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

여기서 n 은 전극반응에 참여하는 전자수, F 는 Faraday 상수(96487 C/mol), C 는 활성종의 농도, V 는 전위주사속도, 그리고 D 는 활성종의 확산계수를 나타낸다. 참고로 두 번째 식은 25 °C에서 측정되는 경우에 간략화된 식이다. 또한 피크전위 E_p ,

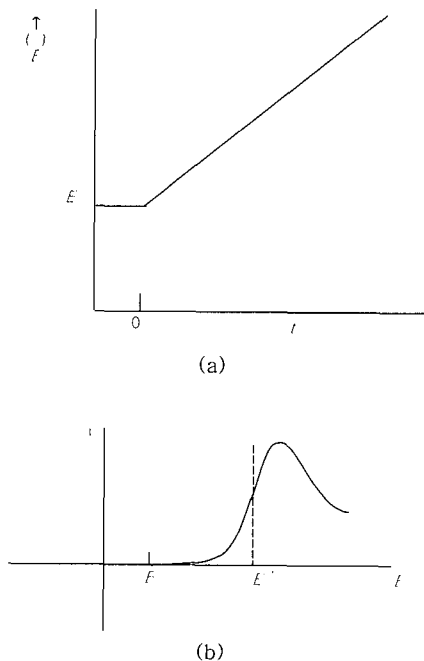


그림 3. 선형주사전위법의 전위주사 형태 및 이로부터 얻어지는 전류-전위 곡선.

반피크전위 $E_{p/2}$ 와 직류 폴라로그래피의 반과전위 $E_{1/2}$ 의 관계는 식 (3)~(5)로 표시된다.

$$E_p = E_{1/2} - 1.11 \left(\frac{RT}{nF} \right) = E_{1/2} - \left(\frac{0.0285}{n} \right) \quad (3)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \left(\frac{RT}{nF} \right) = E_{1/2} + \left(\frac{0.0280}{n} \right) \quad (4)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2 \left(\frac{RT}{nF} \right) = \left(\frac{0.0565}{n} \right) \quad (5)$$

위에서도 두번째 표현은 측정 온도가 25 °C인 경우에 얻어진 식이다. 식 (2)~(5)로부터, i_p 와 E_p 를 측정하면 전극 활성물질의 정량 및 정성분석이 가능함을 알 수 있다. 일반적으로 피크전류 i_p 는 전위주사속도 $V^{1/2}$ 에 비례하는 관계에 있어, V 가 증가할수록 커지는데, 이는 식 (2)를 통하여 확인할 수 있다. 한편 비가역적 반응에 대해서는 앞의 식들보다 복잡한 식 (6)~(8)의 관계가 성립한다.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (a n_a)^{1/2} A D^{1/2} V^{1/2} C \quad (6)$$

$$E_p = E^0 - \left(\frac{RT}{a n_a F} \right) \left[0.780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k_s} \right) + \ln \left(\frac{a n_a F V}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (7)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{0.0477}{a n_a} \quad (8)$$

여기서 a 는 전이계수(transfer coefficient)로 전극반응의 속도론적 파라미터이며, n_a 는 유효과정에 관여하는 전자수, k_s 는 표준전위에서의 반응속도상수이다. 식 (6)에서도 알 수 있듯이, i_p 는 전이계수 a 에 의존하고, $a=0.5$ 일 때 그 값은 가역계 보다도 약 20% 낮게 된다. 또한 피크전위 E_p 는 가역계와는 다르게 전위주사속도 V 에 의존함을 알 수 있다. 이와 같은 선형주사전위법은 전해질 용액의 산화 또는 환원 안정성과 전극반응속도의 연구에 널리 이용되고 있다.

4.2 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)

순환전압전류법은 **그림 4**의 (a)와 같이 작업전극의 전위를 일정속도로 순환시켜 전류를 측정하는 방법으로, **그림 4**의 (b)와 같은 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 얻을 수 있다. 순환전압전류법은 전극표면에서 어떠한 반응이 일어나고

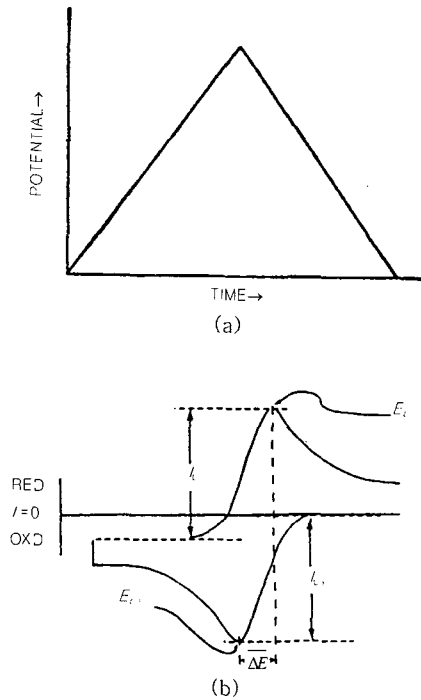


그림 4. (a) 순환전압전류법에서의 전위주사형태, (b) (a)의 전위주사에 대하여 얻어지는 순환전압전류곡선.

있는가를 직접적으로 파악할 수 있는 방법의 하나로 널리 사용되고 있다. 실험에서 초기전위 E_i 는 Faraday 전류가 흐르지 않는 전위로 설정하고, E_i 에서 출발하여 일정한 속도로 주사를 하고, 역전전위에서 주사방향을 역전시켜 정방향과 같은 주사속도로 전위를 주사하며 E_i 로 되돌아온다. 이와같은 순환을 1회 실시하는 방법이 단일주사법(single CV)이고, 반복해서 같은 형태의 전위주사를 되풀이하는 방법이 다중주사법(multiple CV)이다. 실험에서 초기전위 및 역전전위는 전극의 산화환원 신호를 관찰할 수 있도록 적절하게 설정되어야 한다. 이때 얻어지는 순환전압전류곡선은 전극 표면 또는 전극 근처에서 O 와 R 의 농도변화를 조사함으로써 이해할 수 있다. 전극반응이 가역적인 경우에 전극 표면에서의 O 와 R 의 농도비는 다음의 Nernst 식으로 표현된다.

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{C_R}{C_O}\right) \quad (9)$$

여기에서 E° 는 전극의 형식산화환원전위(formal

potential)이고, C_R 과 C_O 는 각각 전극 표면에서 환원종과 산화종의 농도이다. 작업전극의 전위가 E° 에 비하여 충분히 (+)인 상태이면 O 가 지배적으로 존재하게 되는데, 이로부터 전극의 전위를 음의 방향으로 주사하면 환원반응이 일어나 환원생성물 R 이 생성되고 O 의 농도는 감소한다. 또한 전위방향을 역전시켜 (+) 방향으로 재주사하면 산화반응이 일어나 산화생성물 O 가 생성되고 R 의 농도는 감소하게 된다. 일반적으로 전극 산화환원반응의 가역성을 조사하기 위하여는 단일주사법으로도 충분한데, 이 때 전극반응의 가역성 기준은 다음과 같다. 산화 및 환원 피크전류값이 동등하거나 ($|i_{pc}| = |i_{pa}|$), 산화 및 환원 피크전위차의 값($E_{pa} - E_{pc}$)이 $0.057/n(V)$ 이다. 만약 전극 반응의 비가역성이 증가하게 되면 피크전위차의 값이 증가하게 된다. 그러나 가역계의 경우에도 주사속도를 증가하게 되면 비가역적인 특성을 보일 수 있으므로, 산화환원 반응의 가역성을 조사하기 위해서 순환전압전류법을 적용하는 경우에는 가급적 낮은 주사속도에서 실험을 수행해야 한다. 순환전압전류법은 또한 용액내 활성물질의 확산계수를 측정하기 위하여 이용할 수 있는데, 식 (2)와 같이 산화 또는 환원 피크전류는 전위주사속도의 제곱근에 비례하므로, i_p 대 $v^{1/2}$ 그래프에서 얻어지는 직선의 기울기로부터 활성종의 확산계수를 구할 수 있다. 한편 다중주사법은 용액내 활성물질 또는 전극이 안정하지 못하여 주사를 반복함에 따라 화학적으로 변화하는 경우나, 또는 전기화학적 방법에 의하여 전극 표면에 특정 물질을 합성(예를 들면 단량체로부터 전도성 고분자의 전기화학적 중합)하고자 하는 경우에 자주 이용되는 방법이다.

4.3 시간대전류법(Chronoamperometry)

평형을 이루고 있는 전극에 전기화학 반응을 유도할 수 있는 충분히 큰 값의 전위를 스텝(step)으로 인가하게 되면 전류의 흐름이 관찰된다. 이와 같이 인가한 전위 스텝에 대하여, 시간에 따른 전류 신호를 관찰하는 것이 시간대전류법이다. 이 방법은 용액내 활성물질의 확산계수를 측정하는 경우나, 속도론 및 메커니즘을 분석하고자 할 때 자주 이용되는 방법이다. O 의 환원반응이 일어나지 않는 충분한 (+) 전위에 있는 전극에 임의의 크기를 갖는 전위스텝을 (-) 방향으로 가하는 경우, 그림 5와 같은 시간 대 전류 곡선이 얻어진다. 전위를 스텝 1로 인가하는 경우, O 의 환원반응은 일어나지

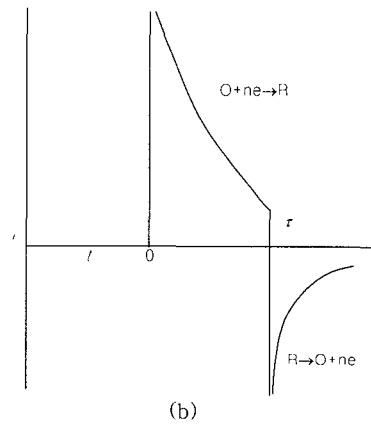
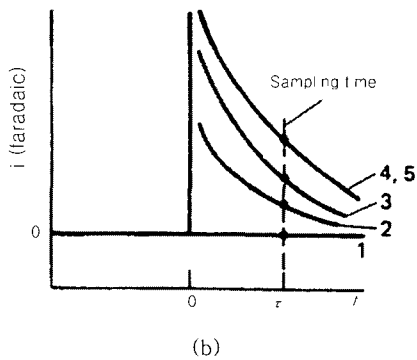
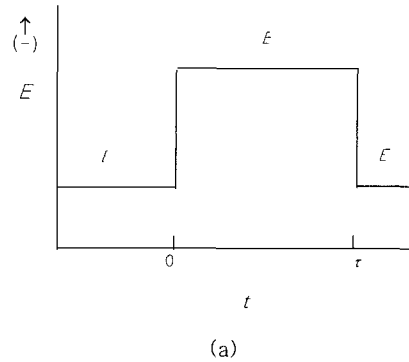
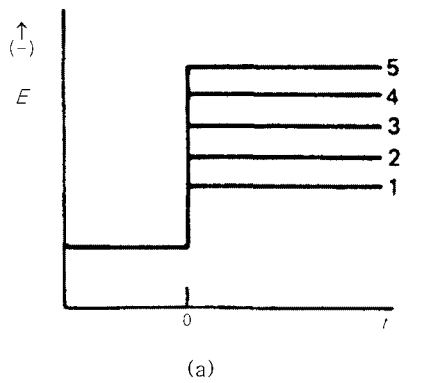


그림 5. 시간대전류법에서 가해주는 전위스텝형태 및 얻어지는 전류-시간 곡선.

그림 6. 이중전위스텝 시간대전류법. (a) 이중전위스텝의 형태, (b) 자극 (a)로부터 얻어지는 시간에 따른 전류변화곡선.

않으므로, 이 때 흐르는 전류는 0이다. 전위를 스텝 2 또는 3으로 인가하는 경우, O의 환원은 일어나지만 용액으로부터 전극 표면으로 확산되어 온 모든 O가 환원되지는 않으므로, 환원속도 또는 전류는 인가한 전위값에 의존하게 된다. 전위를 스텝 4 또는 5로 인가하는 경우에는, 전극으로 확산되어 온 모든 O가 환원되어 전극표면에서 O의 농도는 0이 된다. 이 경우의 환원속도 또는 전류는 O의 확산에 의해 지배되며 인가한 전위에는 무관하게 된다. 스텝 2~스텝 5로 전위를 인가하는 모든 경우에 있어, 전극표면에서 O의 농도기울기, $(\partial C_o / \partial x)_{x=0}$ 는 시간에 따라 감소한다. 따라서 결과로 얻어지는 전류 신호도 다음 관계식에 의해 시간에 따라 감소하게 되는 것이다.

$$i = nF D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (10)$$

전극반응이 가역적이고, 스텝으로 인가하는 전위

가 충분히 (-)인 경우에, 전류값은 다음과 같은 Cottrell 식에 의해 나타낼 수 있다.

$$i(t) = \left(\frac{nF D_o^{1/2} C_o^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \right) \quad (11)$$

여기서 D_o 는 용액내에서 O의 확산계수, C_o^* 는 용액에서 O의 농도, t 는 전위스텝 후의 시간이다. 따라서 i 대 $t^{-1/2}$ 의 도서로부터 확산계수 D_o 를 구할 수 있다. 또한 D_o 를 알고 있는 경우에는 C_o^* 를 구할 수 있다. 전극 반응이 비가역인 경우에는 시간에 따른 전류 신호는 식 (12)와 같이 변화한다.

$$i(t) = nF k_f C_o^* \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H t^{1/2}) \quad (12)$$

$$H = \frac{k_f}{D_o^{1/2}} + \frac{k_b}{D_R^{1/2}} \quad (13)$$

여기에서 k_f 및 k_b 는 각각 정방향 및 역방향의 전극 반응속도 상수로, 전극반응의 표준 속도상수 (k_0)와 이동계수(a)를 이용하여 구할 수 있다. 한편 **그림 6**에 나타난 것처럼 초기전위 E_1 에서 E_2 로 스텝 인가하고, 일정시간 후에 다시 E_1 또는 다른 전위로 스텝시켜, 시간에 따른 전류를 측정하는 방법을 이중전위스텝 시간대전류법(double potential step chronoamperometry)이라 부른다.

4.4 시간대전하법(Chronocoulometry)

그림 5(b)에서 얻어지는 시간 대 전류의 그래프에서, 전류를 시간으로 적분하여 얻어지는 전하량 Q 를 시간에 따라 기록하는 방법이 시간대전하법이다. 이 때 얻어지는 전하량 Q 는 위의 Cottrell 식 (11)을 적분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q(t) = \frac{(2nF D_0 C_0 t^{1/2})}{\pi^{1/2}} \quad (14)$$

따라서 전하량 Q 는 시간에 따라 증가하며, 식 (14)에 의한 Q 대 $t^{1/2}$ 의 직선의 기울기로부터 D_0 를 구할 수 있다. 그러나 일반적으로 Q 대 $t^{1/2}$ 의 직선은 원점을 통과하지 않고 y 절편을 갖는다(**그림 7**). 이는 전기이중층(electric double-layer)의 충전에 해당하는 전하량(Q_{dl})과 초기전위 E_1 에서 흡착하는 산화종 O 의 환원에 의한 전하량($nF\Gamma_0$)에 기인하는 전하량 성분이 존재하기 때문이다. 따라서 두 성분을 포함하여 전하량 Q 를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$Q(t) = Q_d(t) + Q_{dl} + nF\Gamma_0 \quad (15)$$

여기서 Γ_0 는 흡착된 O 의 표면농도에 해당한다. 이 때 전기이중층 기여 전하량(Q_{dl})과 흡착에 의한 전하량($nF\Gamma_0$)을 각각 계산하는 것은 실험적으로 가능하다. 먼저 전해액을 사용하지 않은(electrolyte blank) 셀에 대하여 전하량을 측정하여, Q 대 $t^{1/2}$ 을 도시한 직선에서 얻어지는 y 절편이 바로 Q_{dl} 이 된다. 다시 위에서 수행한 전극에 전해액을 채우고 동일한 전위 스텝을 가했을 때, Q 대 $t^{1/2}$ 의 직선에서 얻어지는 y 절편 값에서 앞의 blank 계에서 얻은 Q_{dl} 을 뺀 값이 바로 흡착하는 산화종의 환원에 의한 전하량($nF\Gamma_0$)에 해당한다. 전극반응이 비가역인 경우에는 식 (12)를 시간에 대하여 적분함으로써, 전극반응의 속도론적 파라미터(반응속도

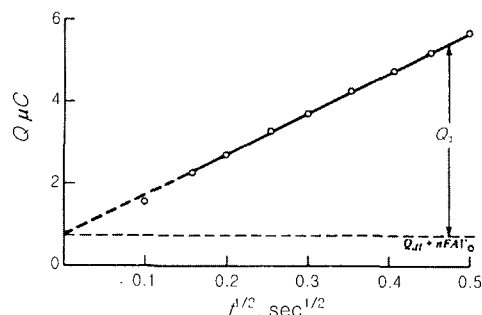


그림 7. 시간대전하법 실험에서 Q 대 $t^{1/2}$ 의 도시.

상수 및 이동계수)를 구할 수 있다. 이중전위스텝 시간대전류법에서와 마찬가지로 초기전위 E_1 에서 E_2 로 스텝 인가하고, 일정시간 후에 다시 E_1 또는 다른 전위로 스텝시켜, 시간에 따른 전하량을 측정하는 방법을 이중전위스텝 시간대전하법(double potential step chronocoulometry)이라 부르며, 속도론적 파라미터나 흡착 물질의 표면농도를 측정하는데 유용하게 사용된다.

5. 맺음말

지금까지 여러 가지 전기화학 측정법의 기본 원리 및 특징과 각 측정법에서 얻어진 신호로부터 얻을 수 있는 정보 등에 관하여 간략히 살펴보았다. 전술한 바와 같이 전지, 콘덴서, 표시소자, 도금, 전해중합 등 최근 고분자 소재의 응용분야에 있어서 전기화학 분석의 중요성이 점차 증가하고 있다. 본고를 통하여 전기화학에 관심이 있는 독자들에게 조금이나마 도움이 될 수 있기를 바라며, 앞으로도 전기화학적 원리를 이용한 더욱 더 많은 첨단 고분자 신소재가 개발되었으면 한다.

참고 문헌

1. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley-Interscience, New York, 1980.
2. K. B. Oldham and J. C. Myland, "Fundamentals of Electrochemical Science", Academic Press, London, 1994.
3. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson, "Instrumental Methods in ElectroChemistry", Ellis Horwood, New York, 1993.

4. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1977.
5. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, "Experimental

Electrochemistry for Chemists", John Wiley & Sons, New York, 1974.

6. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1987.