

확산모델을 이용한 다중전자 전극반응에 대한 순환전위법의 전산모델링

조하나 · 윤도영*

광운대학교 화학공학과/ 녹색기술연구소

(2012년 7월 31일 접수 : 2012년 8월 13일 채택)

Computational Modeling of Cyclic Voltammetry on Multi-electron Electrode Reaction using Diffusion Model

Hana Cho and Do-Young Yoon*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 31, 2012 : Accepted August 13, 2012)

초 록

본 연구에서는 전기화학계에서 중요한 다중전자의 이동이 수반되는 전극 반응에 대하여 순환전위법의 특성곡선을 모델링하여, MATLAB 프로그램으로 구현하였다. 전극주변의 전기화학 물질전달 계에 대하여 반무한 확산모델의 경계조건을 설정하였고, Fick의 농도방정식은 유한차분법으로 전개하여 수치해를 구하였고, Butler-Volmer 식으로부터 계산된 농도값을 전류의 값으로 전환하였다. 본 연구에서 구현된 수치해는 기존의 실험치들과 합리적으로 설명하고 있었으며, 이를 근거로 다중전자 전기화학 반응계에서 반응메카니즘에 대한 전극반응속도 상수와 CV 주사속도 영향을 효과적으로 해석할 수 있었다.

Abstract : Here is implemented MATLAB program to analyze the characteristic curves of cyclic voltammetry which involves the multi-electron electrode reaction considered as key processes in electrochemical systems. For the electrochemical mass-transfer system, Fick's concentration equation subject to semi-infinite diffusion model for the boundary condition was discretized and solved by the explicit finite difference method. The resulting concentration values were converted into currents at each node by using Butler-Volmer equation. Based on the good agreement between the present numerical solution and the existing experimental results, effects of kinetic constants and CV scan rates on the reaction mechanism in multi-electron transfer processes were investigated effectively.

Keywords : Multi-electron electrode reaction, MATLAB, Cyclic voltammetry

1. 서 론

최근 나노바이오기술을 위시한 폭넓은 분야에서 전기화학적 분석법을 시행하고 있으며, 기존의 분석장치로만 사용하지 않고 전기화학적 기법을 활용한 새로

운 바이오센서, 미세신호에 대한 감지성능개발, 소형 전지등에 폭넓게 연구되고 있다.^{1,2)}

전기화학적 기법에서는 전극 표면에서 나타나는 전자의 이동현상을 파악할 수 있으며, 이로부터 평형상수 및 열역학적인 변수의 안정성 등을 분석할 수 있다. Nicholson과 Shain³⁾에 제안된 순환전위법(Cyclic Voltammetry, 이후 CV)은 전기화학적 기법에서 가장

*E-mail: yoondy@kw.ac.kr

널리 사용되고 있으며, 전위차와 전류차 등의 변수들을 통해 화학적 변화의 신호를 전기화학적으로 검출이 가능하여, 전극반응의 동역학적 연구 또는 산화·환원반응의 자세한 메커니즘을 이해하는데 유용하다.^{4,5)} CV에 대한 수학적 모델링과 이의 해석해를 구하려는 시도는 다양하게 시도되어 왔으나, 해석해가 가능한 계는 제한적이며 특히 복잡한 다중 전자계가 포함되는 전기화학계에서는 해석적인 해의 구현이 어려운 경우가 발생하게 된다. 해석해에 대한 난제를 극복하기 위하여 수치해가 도입되기도 하였으며, Pascal을 비롯한 다양한 컴퓨터 언어로 프로그램들이 개발되어 왔다.⁶⁾ 최근, 전자 기술의 발전으로 반응계와의 인터페이스 기능이 매우 향상되어 PC와 직접적인 인터페이스가 용이한 MATLAB 또는 C 언어로 이를 구현하는 것이 현실적이다. 최근에, Cho 등⁷⁾은 단일 전자 반응계에 대하여 MATLAB에 기반한 CV 전산 모델링의 결과를 발표하였다.

단일전자 이동이 연속적으로 나타나는 다중전자 이동(Multi Electron Transfer) 메커니즘에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. Polcyn과 Shain는 Cu(II) 착물의 다중전자 이동에 대해 이론적으로 해석했으며, CV 실험 결과와 비교하여 다중전자가 이동하는 반응계에 적합한 접근방법을 제시하기도 하였다.⁸⁾ Levi와 Aurbach은 다중전자가 이동되면서 나타나는 피크(peak)를 통해 Li의 충전 화학삽입반응의 메커니즘을 연구하였으며, CV 모델링과 실험결과를 비교하여 적합한 열역학적 변수를 도출했다.⁹⁾ 또한, Hill과 Mann은 Rh(II) 착물의 산화·환원반응을 통해 다중전자 이동이 나타나는 전극반응에 영향을 주는 변수를 이론과 실험을 통해 도출하였다.¹⁰⁾ 다중전자가 이동하게 되는 연속반응계에서는 단일 반응계에 비하여 연속적인 반응을 설명하기 위한 복잡한 연속적인 반응식이 적용되므로, 엄밀해의 적용이 지극히 제한적이다. 특정한 미세성분의 감지 또는 다성분계의 복잡한 전기화학 시스템의 설계, 제어 및 분석을 위하여, 다중전자의 이동이 수반되는 반응계의 해석이 필수적이다.

본 연구에서는 복잡한 다중전자 전기화학계에 대하여 전극주변에서 전해물질과 다중전자 이동에 대한 산화·환원반응을 모델링하고, MATLAB 프로그램을 구현하여, CV 조건에 부합되는 전극특성을 해석하였다. 이를 위하여 본 연구진의 선행연구 결과인 Cho 등⁷⁾의 단일전자 반응계에 대한 CV 프로그램을 확장하였다. 본 연구에서 도출된 수치해의 유효성을 검증하기 위하여 평면 전극에 대한 Polcyn과 Shain의 실험결과⁸⁾와 합리적으로 비교하였으며, 구현된 프로그램으로 다중전자 전기화학계로부터 단일전자 반응계로의 전환되는 현상을 조사하였다.

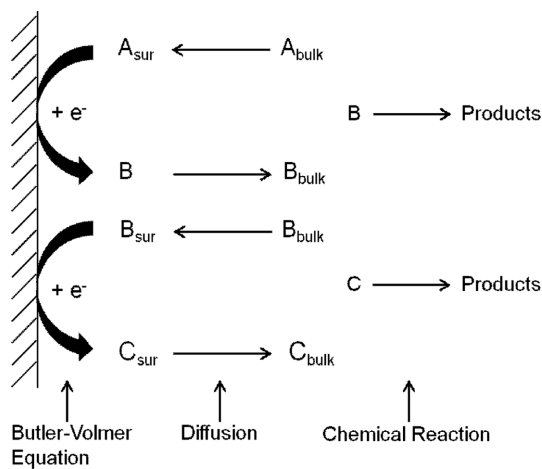
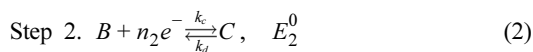
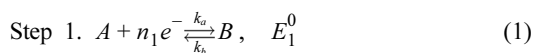


Fig. 1. Model for the electrode process includes electrode kinetics (Butler-Volmer equation), diffusion(Fick's laws), and chemical reaction.

2. 수학적 모델링

2.1. 전기화학반응

본 연구에서 고려한 정지상 전극에서 발생하는 전기 자기분해반응(Polarography)의 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에 보이는 바와 같이 다중전자 전기화학반응계는 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 의 연속반응으로, 이때 포함되는 이동현상 메커니즘에는 화학반응(chemical reaction), 확산(diffusion) 그리고 전극반응에 의한 전자 이동식(Butler-Volmer equation)으로 나타낼 수 있다. 본 연구에서의 연속반응에 대한, 전기화학반응의 모델링은 다음의 식(1)-(2)와 같다.



여기서 A , B 와 C 는 전기적 활성물질이며, n_1 과 n_2 는 전자의 개수를 각각 나타낸다. 또한, E_1^0 과 E_2^0 는 Step 1과 Step 2의 환원전위이다. k_a 와 k_b 는 Step 1의 정반응과 역반응의 반응속도 상수이며, k_c 와 k_d 는 Step 2의 정반응과 역반응의 반응속도상수이다. 다중 전자 전극반응에서 중간생성물인 B 가 생성되지 않고 A 에서 C 로 다중전자가 직접적으로 이동하는 현상도 존재하지만 일반적으로는 Fig. 1에서 나타낸 개략도와 같이 두 개로 분리된 단일 전자의 이동이 연속적으로 나타난다.¹¹⁾ 이에 Polcyn과 Shain가 연구한 다중전자 이동의 모델에 의하면, A 에서 C 로의 전체적인 반응은 식(1)과 식(2)의 반응이 각각 합쳐진 것이며, 두 개로

분리된 각각의 CV 곡선의 결과를 더하여 전체적인 CV 결과를 도출하였다.⁸⁾ 이때, Step 1과 Step 2의 정반응 및 역반응에 대한 전극 반응속도 상수는 다음의 식(3a-d)으로 표현된다. 이 식으로부터 전극 반응속도 상수가 전극에 가해 준 전위에 의해 지수함수적으로 변화함을 짐작할 수 있다.

$$\text{Step 1. } k_a = k_1^0 e^{-\alpha n F (E - E_1^0) / RT} \quad (3a)$$

$$k_b = k_1^0 e^{(1-\alpha) n F (E - E_1^0) / RT} \quad (3b)$$

$$\text{Step 2. } k_c = k_2^0 e^{-\alpha n F (E - E_2^0) / RT} \quad (3c)$$

$$k_d = k_2^0 e^{(1-\alpha) n F (E - E_2^0) / RT} \quad (3d)$$

$$\text{Step 1. } i = i_c - i_a = nFA[k_a C_A(0,t) - k_b C_B(0,t)] \quad (4a)$$

$$\text{Step 2. } i = i_c - i_a = nFA[k_c C_B(0,t) - k_d C_D(0,t)] \quad (4b)$$

식 (3a-d)는 전류에 관한 식 (4a-b)에 대입하여 전위와 전류의 관계를 식으로 표현할 수 있다. 이는 전자 이동 과정이 전체 속도를 결정한다면 전기화학 반응에서 주어지는 전위에 따라 반응 속도인 전류를 변화시킬 수 있음을 의미한다. 여기서 k_1^0 과 k_2^0 는 각각 Step의 표준속도 상수(standard rate constant)를 나타냈으며, α 는 전달상수이다. i_c 는 환원 전류를 i_a 는 산화 전류를 뜻한다. F 는 Faraday 상수이며, A 는 전극의 단면적을 나타낸다. C_s 는 전극 표면에서 각 화학종($s = A, B, C$)의 농도를 나타낸다.

2.2. 이온전달 지배방정식

앞서 나타낸 Fig. 1은 용액에서의 확산 모델을 포함한 전극표면에서의 반응의 개략도이다. 전극표면에서 전기적 이중층, 이온의 확산 그리고 화학반응으로 구분되어있다. 본 연구에서는 용액의 벌크상에서 화학반응이 없으며, 다중전자 이동에 의한 반응의 전해물질은 총 2종류로 제한하였다. 식(1)과 식 (2)에서 $n_1 = n_2 = 1$ 로 가정하였다. 또한 CV를 통한 전산모사 해석은 전극면에 수직인 방향으로의 확산만 고려하기로 한다. 전극 주변에서 물질전달이 수반되는 전기화학반응은 식 (1), (2)와 같은 산화·환원의 가역적인 반응을 모델링하기로 한다. 각각의 화학종에 대한 물질전달식은 Fick의 확산 방정식을 적용할 수 있으며 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} \quad (7)$$

여기서 C_s 는 각 화학종($s = A, B, C$)의 농도, D_s 는 각 화학종($s = A, B, C$)에 따른 확산 계수, x 는 전극으로부터의 거리, t 는 시간을 나타낸다. 이와 같이 본 연구에서는 Fick의 확산모델을 기반으로 x 방향으로의 1차원인 반무한 확산모델(Semi-infinite Diffusion Model)을 적용하였다.¹²⁾

2.3. 경계조건

식 (5), (6) 그리고 식 (7)의 지배방정식을 갖는 화학종 A, B, C 의 반무한 확산모델에서는 다음과 같은 초기조건과 경계조건을 나타낸다.

$$x \geq 0, t = 0 : C_A = C_A^* ; C_B = C_C = 0 \quad (8)$$

$$x \rightarrow \infty, t > 0 : C_A = C_A^* ; C_B \rightarrow 0, C_C \rightarrow 0 \quad (9)$$

$$x = 0, t > 0 : \quad (10)$$

$$D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + D_C \left(\frac{\partial C_C}{\partial x} \right) = 0$$

여기서 C_A^* 는 초기에 벌크상의 A 의 농도를 나타낸다.

2.4. 전류 환산

전류의 플럭스 ($J = -i/nFA$)는 Butler-Volmer 식과 Fick 식을 통해 산화·환원종의 농도구배로 다음과 같이 표현된다.

$$J_A = -\frac{2D_A}{\delta x} [C_{A,1} - C_{A,0}] \quad (11a)$$

$$J_B = -\frac{2D_B}{\delta x} [C_{B,1} - C_{B,0}] \quad (11b)$$

$$J_C = -\frac{2D_C}{\delta x} [C_{C,1} - C_{C,0}] \quad (11c)$$

$$-J_A = k_a C_{A,0} - k_b C_{B,0} \quad (12a)$$

$$-J_C = k_d C_{C,0} - k_c C_{B,0} \quad (12b)$$

이때 $J_B = -J_A - J_C$ 이며, 식 (11)와 식 (12)을 정리하면 A 와 C 에 대한 전류의 플럭스를 다음의 식과 같이 유도할 수 있다.

$$-J_A = \frac{k_a C_{A,1} - k_b C_{B,1} + k_b \frac{\delta x}{2D_B} \left(\frac{k_d C_{C,1} - k_c C_{B,1}}{1 + k_d \frac{\delta x}{2D_C} + k_c \frac{\delta x}{2D_B}} \right)}{1 + k_a \frac{\delta x}{2D_A} + k_b \frac{\delta x}{2D_B}} \quad (13)$$

$$-J_C = \frac{k_a C_{C,1} - k_c C_{B,1} + k_c \frac{\delta x}{2D_B} \left(\frac{k_a C_{A,1} - k_b C_{B,1}}{1 + k_a \frac{\delta x}{2D_A} + k_b \frac{\delta x}{2D_B}} \right)}{1 + k_d \frac{\delta x}{2D_C} + k_c \frac{\delta x}{2D_B}} \quad (14)$$

여기서 $J_{Total} = J_A - J_C$ 이므로, A와 C에 대한 전류의 플럭스를 통해 전체 반응에서 전류의 플럭스를 구할 수 있다. 이에 전류는 $i = -nFAJ$ 의 관계식으로부터 구할 수 있다. F는 Faraday 상수이고 A는 전극의 단면적을 나타낸다.

3. 전산프로그래밍

앞의 식(5), 식(6) 그리고 식(7)을 유한차분 방정식으로 정리하면 다음의 식(15)를 얻을 수 있다.

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{D_s \Delta t}{\Delta x^2} [C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}] \quad (15)$$

식 (15)는 유한차분법으로 접근하여 모델링할 수 있는 중요한 식이며, 이는 Fig. 2에 보이는 바와 같이 시간과 공간의 격자로 표현할 수 있다. 그림에서 Δt 와 Δx 는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 시간과 공간의 격자간격을 나타냈으며 하첨자 i 와 j 는 시간과 공간에 대한 격자점을 나타낸다. 본 연구에서 전극의 전위차 특성을 이해하기 위해서, 시간과 공간에 대하여 정보를 얻을 수 있는 유한 차분법을 프로그램 계산에 활용했다. 또한 수치해를 위하여 반무한 확산모델의 경계조건을 적용하였다.

동역학적 변수의 이론적인 해석을 위해서, 초기전위 ($E_{initial}$)는 0.2 V로, 전환점의 전위 ($E_{switching}$)는 -0.8 V로 고정하였다. 환원전위는 CV실험과 유사한 결과를 나타내는 전산모사에서 변수의 값을 산출하였다. E_1^0 과 E_2^0 은 $E_1^0 = (E_2 + E_3)/2$, $E_2^0 = (E_1 + E_4)/2$ 으로 해를 구하였다.¹³⁾ 산출된 변수값들은 Table 1에 각각 나타내었다. 또한 CV 곡선에서 변수의 영향들을 알아보기 위해, 주사속도와 불균일계에서의 표준속도 상수(이하 k_1^0 , k_2^0) 값을 변수로 적용하여 전산모사를 하였다. Polcyn과 Shain⁸⁾는 k_1^0 와 k_2^0 이 1.5 cm/s보다

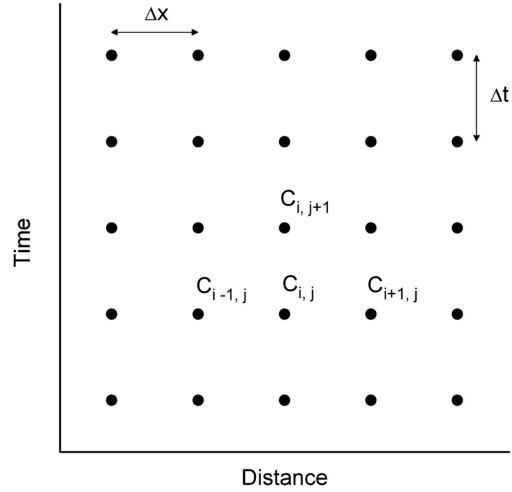


Fig. 2. The time and space grid for the explicit finite difference method.

Table 1. Parameters used in MATLAB simulation

Parameter	Values	Remark
$E_{initial}$	0.2 V	-
$E_{switching}$	-0.8 V	-
C^*	2.5×10^{-3} M	Ref. 8
D_s	10^{-5} cm ² /s	Ref. 8
A	1 cm ²	-
E_1^0	-0.232 V	-
E_2^0	-0.5 V	-
α_1, α_2	0.5	-
k_1^0	4 cm/s	-
k_2^0	2.5 cm/s	-
Scan rate	1.16 V/s	Ref. 8

큰 값을 가질 때 Cu를 이용한 다중전자 전극반응계에서 가역성이 나타남을 도출했다. 이에 본 연구에서 가역적인 반응을 가정했기때문에 k_1^0 와 k_2^0 는 1.5 cm/s이상의 값을 기준으로 모델링을 시작하였다. k_1^0 에서 4 cm/s보다 큰 값은 CV곡선의 변화가 없었으며, k_2^0 에서도 CV곡선의 변화가 없는 최대값은 2.5 cm/s로 확인할 수 있었다. 또한 각각의 표준속도 상수의 최대값은 Polcyn과 Shain⁸⁾의 CV곡선에 부합되는 모델링 값으로, 본 연구에서 k_1^0 은 4 cm/s, k_2^0 는 2.5 cm/s로 고정시켰다. 다중전자 전극반응에서 전달상수 (α_1 , α_2) 값에 따른 전류와 전위의 변화가 상당히 미세하므로 각각 0.5의 값으로 고정시켰다. C^* , D_s 그리고 주사속도(scan rate)는 Polcyn과 Shain⁸⁾의 연구결과 자료들을 이용하였다.

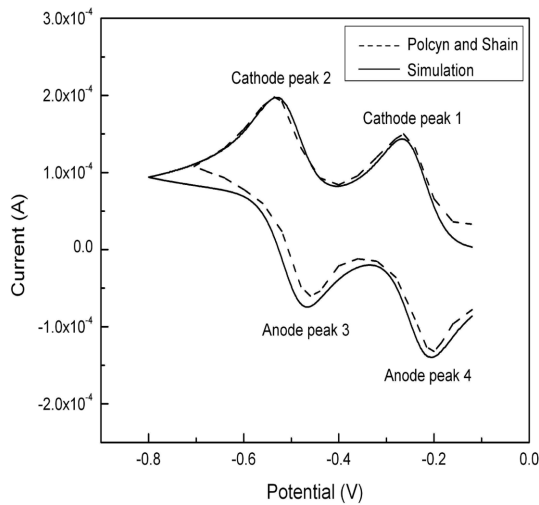


Fig. 3. Comparison of exiting experiments with present simulations.

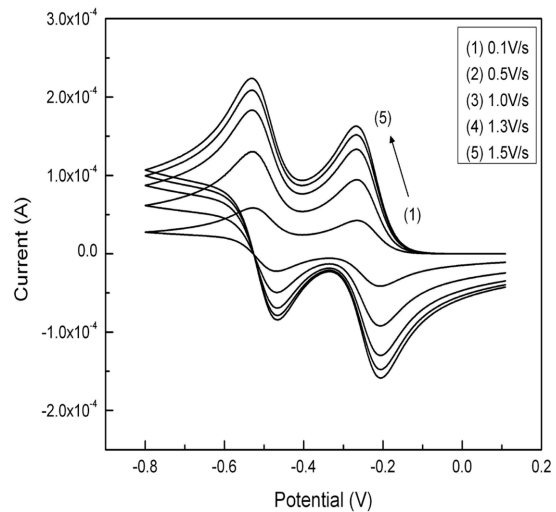


Fig. 4. Effect of scan rate on CV double peaks.

Table 2. Variation of peak current and peak potential with scan rates

Scan rate (V/s)	Peak current $\times 10^6$ (A)				Peak potential (V)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0.1	42.5	58.5	-22.3	-41.3	-0.26563	-0.52813	-0.46875	-0.2075
0.5	94.5	130.0	-49.4	-92.0	-0.26688	-0.52938	-0.4675	-0.20688
1.0	133.3	183.3	-69.3	-129.8	-0.2675	-0.53	-0.46688	-0.20625
1.3	151.7	208.7	-78.7	-147.7	-0.2675	-0.53125	-0.46625	-0.20625
1.5	162.8	223.9	-84.3	-158.6	-0.2675	-0.53125	-0.46625	-0.205

4. 결과 및 검토

4.1. 반무한 확산모델의 유효성 검토

Fig. 3는 MATLAB을 이용하여 전극의 수학적 모델링을 구현한 결과와 Polcyn과 Shain⁸⁾의 CV 실험을 수행한 결과이다. Polcyn과 Shain⁸⁾는 1M NH₄Cl-NH₄OH 용액에서 2.5×10^{-3} M Cu(II)의 CV 실험을 하였으며, 주사속도는 1.16 V/s로 고정시켰다. MATLAB을 이용한 전극모사도 이와 동일한 조건으로 수행하였다. Polcyn과 Shain⁸⁾의 CV 실험 모사를 위해 CV곡선을 최적화한 전류, 전위의 값을 정량화하였다. CV 실험에서 환원피크는 $E_1 = -0.264$ V, $E_2 = -0.536$ V이며 산화피크는 $E_3 = -0.46$, $E_4 = -0.2$ V로 산출되었다. 본 연구에서 적용된 반무한 확산모델에 환원피크는 $E_1 = -0.2675$ V, $E_2 = -0.53125$ V이며 산화피크는 $E_3 = -0.46625$, $E_4 = -0.20625$ V로 측정되었다. 각각의 산화·환원 피크의 전류차의 값(이하 ΔI)과 전위차의 값(이하 ΔE)을 비교하였을 때 근소한 차이를 보이고 있으며, 본 연구에서 적용된 반무한 확산모델의 수학적 해석은 유효성을 갖는 것으로 보인다.

4.2. 주사속도의 영향

Fig. 4에서는 단면적 $A = 1$ cm², 전달 상수 α_1 , $\alpha_2 = 0.5$, $k_1^0 = 4$ cm/s, $k_2^0 = 2.5$ cm/s를 고정하고, 주사속도를 0.1, 0.5, 1.0, 1.3, 그리고 1.5 V/s로 각각 변화시킨 CV곡선의 결과이다. 주사속도가 증가할수록 피크의 높이도 증가하였고, 이에 따라 ΔI 도 증가함을 나타내었다. 반면에 모든 주사속도의 조건에서 산화·환원 전위는 같은 위치에서 나타났다. 그에 따라 ΔE 에는 영향을 미치지 않았다. Table 2는 Fig. 4의 결과를 수치화하였으며, 0.1 V/s부터 1.5 V/s 범위의 주사속도 조건에서 산출한 산화·환원의 전위와 전류값이다. 전류피크의 크기는 주사속도가 증가할수록 커졌음을 보이고, 전위피크의 크기는 각각의 위치에서 미세한 변화가 있음을 알 수 있다. 환원피크 1은 -0.267 ± 0.0014 V, 환원피크 2는 -0.53 ± 0.0019 V, 산화피크 3은 -0.46713 ± 0.0017 V 그리고 산화피크 4는 -0.2064 ± 0.0014 V의 오차범위가 계산되었고, 각각 전위피크의 평균값에서 상당히 작은 오차범위를 갖는다. 이는 주사속도의 변화는 전위에 거의 변화를 주지 않으며, 전류에 큰 영향을 끼치는 결과를 확인할 수

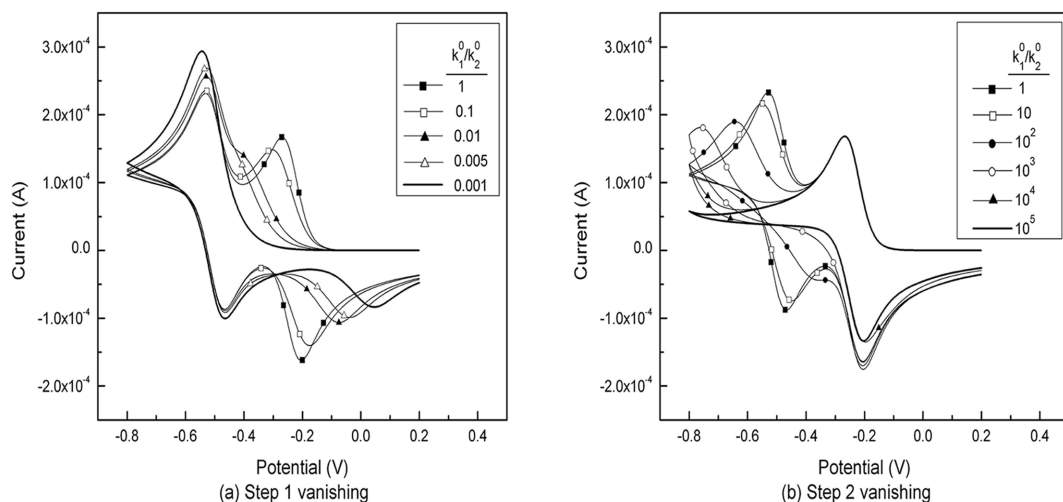


Fig. 5. Effect of heterogeneous reaction rate constant(k^0)

있다. 이와 같이 산화·환원의 전위값이 변하지 않고 각각의 CV곡선의 모양이 일정하게 나타난 것은 EE (Electron transfer and Electron transfer) 메카니즘에서 나타나는 특징과 유사하며¹⁴⁾, 본 연구에서 화학반응이 없는 EE 메카니즘으로 가정하여 반무한 확산모델을 해석한 결과와 일치하고 있음을 확인 할 수 있다.

4.3. 불균일계에서의 표준속도 상수의 영향

Nernst식을 만족하는 가역 상태(reversible state)로 가정할 경우, D_s 가 10^{-5} cm²/s인 연구에서의 k^0 의 값은 $0.3 \text{ v}^{1/2}$ cm/s 이상이 되어야 한다.¹⁵⁾ 이러한 가역상태에서는 전극표면에서 나타나는 Step 1과 Step 2의 정반응과 역반응이 매우 빠르게 진행되어 전자의 전달이 빠르게 일어난다. 이 경우는 k^0 의 영향을 알아보기 위한 전산모사에 적합하지 않으므로 k^0 의 영향을 알아보기 위한 본 연구의 모델링에서는 준가역 상태(quasi-reversible state)로 가정하였다. Fig. 5는 k_1^0 와 k_2^0 의 비율을 변화시킨 CV 곡선들을 나타냈다. 그 외에 다른 변수들은 단면적 $A = 1 \text{ cm}^2$, 전달상수 $\alpha_1, \alpha_2 = 0.5$ 그리고 주사속도는 1.16 V/s 로 고정하였다. Fig. 5(a)에서 최대 k_2^0 값인 2.5 cm/s 을 고정시킨 후 k_1^0 을 변화시켜 k_1^0/k_2^0 을 각각 1, 0.1, 0.01, 0.005 그리고 0.001로 적용하였다. k_1^0/k_2^0 이 감소함에 따라 환원피크 1은 음의 방향으로 산화피크 4는 양의 방향으로 이동되면서 환원피크 1은 완전히 소멸되었으며, 산화피크 4는 전류량이 작아지면서 점점 소멸되어 가는 결과를 나타내었다. k_1^0/k_2^0 이 0.001보다 작은 값에서는 0.001값의 CV곡선과 큰 차이를 보이지 않았으며, Step 2의 CV곡선만 나타났다. 다중전자가 이동한 CV곡선의 결과를 얻기 위

해서는 최대 k_2^0 값이 2.5 cm/s 일 때, k_1^0 의 값이 0.0025 cm/s 이상의 값을 가져야 한다. 또한 Step 1의 반응속도가 감소되어 Step 2에 비해 매우 느린 반응이 진행되었음을 알 수 있다. Step 1에서 k_1^0 의 값이 매우 작아짐에 따라 전자의 이동이 느리게 나타남은 전극 표면 부분의 농도는 거의 일정하며, 전기화학적으로 평형이 성립되지 않기 때문에 전위와 $C_A(0, t)/C_B(0, t)$ 의 관계인 Nernst식에 만족하지 않음을 나타낸다. 이것은 Step 1에서 전기화학적으로 비가역적 상태로 간주할 수 있음을 의미한다.

Fig. 5(b)는 최대 값인 4 cm/s 을 고정시킨 후 k_2^0 를 변화시켜 k_1^0/k_2^0 을 각각 1, 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 그리고 10^5 로 변화시켜 산출한 결과이다. k_1^0/k_2^0 이 증가함에 따라 환원피크 2는 음의 방향으로 산화피크 3는 양의 방향으로 넓게 퍼지면서 k_1^0/k_2^0 이 10^5 값을 조건으로 주어졌을 때 두 피크가 완전히 소멸되었다. 즉, k_1^0/k_2^0 값이 10^5 이상의 값에서는 Step 1의 CV곡선만 나타나게 되며, 단일전자 반응에서 나타나는 CV곡선 형태를 갖는다. 다중전자가 이동한 CV곡선의 결과를 얻기 위해서는 최대 k_1^0 값인 4 cm/s 을 고정시켰을 때, k_2^0 의 값이 0.00004 cm/s 이상의 값을 가져야 한다. 또한 Step 2의 CV곡선이 소멸된 결과는 Step 2의 반응이 Step 1에 비해 상당히 느린 반응이 진행되었고, k_2^0 의 값이 매우 작으므로 전기화학적으로 비가역적 상태로 도출할 수 있으며 이는 Step 2의 반응이 Nernst식에 만족하지 않음을 의미한다.

Fig. 5를 통해서 k_1^0 의 값은 E_1 와 E_4 의 변화를 나타내며, k_2^0 는 E_2 와 E_3 에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이 결과는 단일전자 이동이 각각의 CV 곡선으로 나타나고 결국 두 CV 곡선이 합쳐져서 두 개로

분리된 한 CV곡선이 나타남을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 간단한 단일전자에 이어 복잡한 다중전자 이동이 나타나는 전극 반응과 그에 따른 CV 실험결과를 전산모사하였고, 전극에서 전자의 이동 및 반응에 대한 이론적 접근을 위해 수치해로서 유한차분법을 도입하여 MATLAB을 이용하였다. 또한 반무한 확산 모델의 경계조건과 전극반응 및 확산의 메카니즘만을 고려하여 CV특성을 해석하였다. Polcyn과 Shain⁸⁾의 CV 실험 결과와 같은 조건으로 해석하여 이론적 접근과 실제 전극반응으로의 접근을 비교하였으며, 단일전자 뿐만 아니라 다중전자 이동이 포함되는 전극에서 전달 현상 모델링의 유효성을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 주사속도를 변화시켰을 때 나타난 피크의 위치와 모양은 EE 메카니즘의 특징과 일치하였으며, 이는 화학반응을 고려하지 않은 본 연구의 전산모사가 상당히 이론에 근접한 해석을 수행하였음을 나타내었다. 또 다른 변수인 ω 의 비율을 변화시킨 CV 곡선들을 통해 k^0 는 피크의 위치에 영향을 미치면서 다중전자 전극반응이 일어나기 위한 변수의 조건을 찾을 수 있었다. 이에 따른 결과들은 실제 CV 실험을 수행하고, 더 근접한 해를 해석하기 위해 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

AFIT-UT-KWU 공동 NANO Star 센터의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. B. Oldham and J. C. Myland, "Fundamentals of Electrochemical Science" *Academic Press*, London (1994).
2. P. N. Bartlett, "Bioelectrochemistry: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications" *John Wiley & Sons, Ltd.*, Chichester (2008).
3. R. S. Nicholson and I. Shain, 'Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible irreversible and kinetic system' *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
4. B. Speiser, 'From cyclic voltammetry to scanning electrochemical microscopy: Modern electroanalytical methods to study organic compounds, materials, and reactions' *Curr. Org. Chem.*, **3**, 171 (1999).
5. R. S. Nicholson, 'Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics' *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).
6. D. K. Gosser and F. Zhang, 'A PC-based general program for the simulation and analysis of cyclic voltammetric experiments' *Talanta*, **38**, 715 (1991).
7. H. N. Cho, T. Y. Kim and D. Y. Yoon, 'A study on the computational simulation of cyclic voltammetry using semi-infinite diffusion model' *J. KES*, **14**, 138 (2011).
8. D. S. Polcyn and I. Shain, 'Multistep charge transfers in stationary electrode polarography' *Anal. Chem.*, **38**, 370 (1966).
9. M. D. Levi and D. Aurbach, 'The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media: Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling' *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 79 (1997).
10. M. G. Hill and K. R. Mann, 'The effect of axial coordination and ligand strain on the multielectron-transfer chemistry of d^8d^8 rhodium isocyanide complexes: UV-vis-IR spectroelectrochemical studies' *Inorganica Chimica Acta*, **243**, 219 (1996).
11. P. Sanecki and P. Skital, 'The cyclic voltammetry simulation of a competition between stepwise and concerted dissociative electron transfer, the modeling of alpha apparent variability, the relationship between apparent and elementary kinetic parameters' *Computers and Chemistry*, **26**, 297 (2002).
12. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Ed." *John Wiley & Sons, Inc.*, New York (2001).
13. A. Molina, C. Serna, Q. Li, E. Laborda, C. Batchelor-McAuley, and R. G. Compton, 'Analytical solutions for the study of multielectron transfer processes by staircase, cyclic, and differential voltammetries at disc microelectrodes' *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11470 (2012).
14. D. T. Pierce and W. E. Geiger, 'Splitting of a two-electron cyclic voltammetric wave into its one-electron components: The $(-C_6Me_6)_2Ru^{2+}/^0$ couples' *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7636 (1989).
15. R. J. Klingler and J. K. Kochi, 'Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry: Quantitative description of electrochemical reversibility' *J. Phys. Chem.*, **85**, 1731 (1981).