



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

전기화학분석법과 분광학적
분석법을 이용한 전기화학
분석장비 개발



2018년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 설 혁

이 학 석 사 학 위 논 문

전기화학분석법과 분광학적
분석법을 이용한 전기화학
분석장비 개발

지도교수 장 병 용

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2018년 02월

부경대학교 대학원

화 학 과

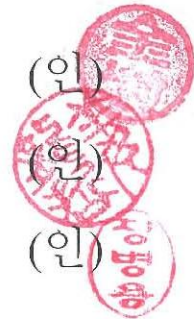
이 설 혁

이설혁의 이학석사 학위논문을 인준함.

2018년 02월 23일



위원장 이학박사 김 돈 (인)
위원 이학박사 강 용 철 (인)
위원 이학박사 장 병 용 (인)



목차

목 차	i
그림 목록.....	iii
요약.....	vi
I. 서론.....	1
II. 이론적 배경.....	3
2.1 전기화학.....	3
2.1.1 전기화학적 산화 환원.....	9
2.1.2 순환 전압 전류법.....	11
2.1.3 전기화학적 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).....	17
2.1.4 푸리에 변환 임피던스 분광법(Fourier transform electrochemical Impedance Spectroscopy, FTEIS).....	20

2.2	자외선 가시 광선 분광법.....	23
III.	실험 방법.....	26
3.1.	시약 및 기구.....	26
3.2.	실험방법.....	27
3.2.1.	polyaniline 합성.....	29
3.2.2.	CdS 양자점 합성.....	29
IV.	결과 및 논의.....	34
4.1.	분광전기화학 프로그램을 이용한 polyaniline 변화측정 34	
4.2.	분광전기화학 프로그램을 이용한 CdS 양자점 변화측정 40	
4.3.	분광전기화학 프로그램의 한계점.....	45
4.4.	분광전기화학 프로그램 Flow chart.....	47
V.	결론.....	51
VI.	참고문헌.....	54

그림 목록

그림 1. 확산층과 벌크 용액, 전기이중층.....	7
그림 2. 2 전극 셀(좌)과 3 전극 셀(우).....	8
그림 3. 전자의 에너지 변화에 따른 전기화학적 환원 반응	10
그림 4. 가역적인 전기화학 반응의 cyclic voltammetry	15
그림 5. 비가역적인 전기화학 반응의 cyclic voltammetry	16
그림 6. 동등회로.....	21
그림 7. 나이퀴스트 도시 (Nyquist plot).....	22
그림 8. 분광전기화학 실험 개요도.....	25
그림 9. 합성된 CdS 양자점.....	31
그림 10. 전기화학 실험을 위한 셀 구조 (좌)와 실험을 위해 전체적 인 준비가 끝난 셀 (우) 모습.....	32

그림 11. 분광전기화학 프로그램 설계도.....	33
그림 12. polyaniline의 구조식 (a) 과 pernigraniline (b)leucoemeraldine (c) emeraldine (d) 구조식	36
그림 13. polyaniline의 볼타모그램 (a)과 자외선 가시광선 분광법 그래프(b).....	37
그림 14. 각각의 피크마다 나타나는 스펙트럼의 변화 (polyaniline).....	38
그림 15. 각각의 피크마다 나타나는 임피던스의 변화 (polyaniline).....	39
그림 16. CdS 양자점의 볼타모그램 (a) 과 자외선 가시 광선 분광법 흡수 스펙트럼 (b).....	42
그림 17. 각각의 피크마다 나타나는 스펙트럼의 변화 (CdS 양자 점).....	43
그림 18. 각각의 피크마다 나타나는 임피던스의 변화 (CdS 양자	

점).....	44
그림 19. 분광전기화학 데이터 분석 프로그램.....	46
그림 20. 분광전기화학 프로그램 Flow chart.....	50
그림 21. SP200과 분광 전기화학 프로그램으로 측정한 볼타모그림 비교 (a) polyaniline (b) CdS 양자점.....	53



전기화학 분석법과 분광학적 분석법을 이용한 전기화학 분석장비 개발

이 설 혁

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요약

전도성 물질의 화학종에 전기화학적 반응을 걸어주게 되면 반응 전후에 나타나는 구조는 서로 다른 모습을 나타나게 되면서 그 화학종이 가지는 분광학적 성질에도 변화가 나타나는 것을 데이터를 통해서 확인할 수 있다. 전도성 고분자 물질 중에 이러한 성질을 나타내는 대표적인 화학종인 polyaniline은 산화 환원 상태에 따라서 다른 형태를 나타나게 되고 그에 따른 분광학적 성질도 다르게 나타나게 된다. 그렇다면 이러한 변화는 산화 환원반응이 일어나는 중간에 발생하는 어떠한 변화를 통해서 나타나게 된다는 것을 짐작할 수 있다. polyaniline은 산화 환원에 따라 구조가 바뀌게 되는데, polyaniline이 완전히 산화가 되면 Pernigraniline이 형성이 되는데 이것은 작업전극인 FTO glass 를 통해서 확인을 할 수가 있다. Pernigraniline이 형성이 되면 작업전극에는 진한 보라색이 나타나게 되고, 완전한 환원 형태인 Leucoemeraldine이 형성이 되고 작업전극은 무색이 된다. 부분적으로 산화가 일어나면 Emeraldine이 형성되면서 작업전극은 초록색을 띄게 된다. polyaniline의 UV 스펙트럼을 측정하게 되면 400 nm와 700 nm 에서 피크가 나타나게 된다. 일반적으로 실험실에 구비된 장비를 통해서 어떠한 과정을 거쳐서 UV 스펙트럼이 형성되는지 확인을 할 수가 없는 어려움이 존재한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 분광전기화학(Spectroelectrochemistry)이라는 기법을 이용해서 새로운 분석도구를 제작 하였고 만들어진 분석 도구를 통해 실험을 하였을 때 올바른 데이터를 얻어낼 수 있는지 사용하는데 불편한 점은 없는지에 관해서 실제 전기화학 실험에 많이 사용되는 물질을 통해서 실험을 해보았다. polyaniline의 경우 두번째 산화 피크가 형성 될 경우 400 nm

와 700 nm 부근에서 흡광도가 측정되는 것을 확인할 수 있었고 첫번째 환원 피크에서는 700 nm 부근에서의 흡광도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 두번째 환원피크에서는 700 nm에서의 흡광도 크기가 0에 수렴할 정도로 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 양자점은 매우 작은 반도체 입자라서, 크기에 따라서 전기적 성질과 광학적 성질이 바뀌는 특징이 있는데 양자점에 산화 환원 반응을 걸어 봤을 때 광학적 성질이 어떻게 변하는지에 관해서 알아보기 위하여 실험을 진행 하였다. 양자점의 경우는 산화 환원 반응을 걸어봤을때 1.7 V 지점에서 산화 피크가 형성이 되며, 이때 400 nm 부근에서 흡광도가 측정되는 것을 확인할 수 있었다. 제작한 프로그램에서 더 나아가 임피던스 기능까지 삽입 함으로써 각 물질의 산화 환원 피크에서 나타나는 임피던스는 어떻게 측정이 되는지에 관해서도 확인할 수 있었다.



Development of electrochemical analysis equipment using electrochemical analysis and spectroscopic analysis.

Seol hyuk Lee

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The electrochemical reactions on the chemical species of the conductive material show that the structures appearing before and after the reaction appear different, and that the spectroscopic properties of the chemical species also change. Among the conductive polymer materials, polyaniline, which is a typical chemical substance showing such properties, exhibits different shapes depending on the redox state, and the spectroscopic properties thereof are different. It can be assumed that this change is caused by any change occurring in the middle of redox reaction. The polyaniline changes its structure according to redox reaction. When the polyaniline is completely oxidized, pernigraniline is formed. This can be confirmed by the working electrode FTO glass. When pernigraniline is formed, dark purple appears on the working electrode, leucoemeraldine is formed in complete reduction form, and working electrode becomes colorless. When partial oxidation occurs, emeraldine is formed and the working electrode becomes green. When UV spectra of polyaniline are measured, peaks appear at 400 nm and 700 nm. generally, there is a difficulty in confirming through what process the UV spectrum is formed through the equipment's provided in the laboratory. To solve these problems, we have developed a new analytical tool by using a technique called

spectroelectrochemistry. We have been able to obtain the correct data when experimenting through the created analytical tool and whether there is any inconvenience in using it. experiments have been carried out through materials that are widely used in experiments. In the case of polyaniline, it was confirmed that the absorbance was measured near 400 nm and 700 nm when the second oxidation peak was formed, and the absorbance at 700 nm was decreased in the first reduction peak. In the second reduction peak, it was confirmed that the absorbance at 700 nm decreased to 0 at the second reduction peak. The quantum dots are very small semiconductor particles, and their electrical and optical properties change depending on their size. Experiments were conducted to investigate how optical properties change when a redox reaction is applied to quantum dots. In the case of the quantum dots, an oxidation peak was formed at 1.7 V when the redox reaction was performed, and it was confirmed that the absorbance was measured at around 400 nm. In addition, we can confirm how the impedance appearing at the redox peak of each substance is measured by inserting the impedance function further in the produced program.

I. 서론

일반적인 분석법에는 여러 가지 종류가 존재 하는데 전기화학 분석법은 전자의 이동을 통한 분석법으로서 화학종의 상태 변화, 산화 환원에 따른 가역/비 가역, 또는 에너지 상태 변화 등 다양한 정보를 알 수 있다. 전기화학 반응을 통해서 어떠한 반응물에 산화 환원 전위를 가해주기 전과 후에 대한 광학적 특성은 자외선 가시 분광기를 통해서 알 수 있지만 산화 환원 반응 중간에서 어떠한 중간체가 형성이 되고 어떠한 형태로 광학적 특성이 변화하는지에 대해서는 알 수가 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 기법을 분광전기화학 (spectroelectrochemistry)이라고 한다. 분광전기화학이란 어떠한 반응물에 전기적인 신호를 가했을 때 나타나는 반응에 대한 전기화학적 특성과 분광학적 특성을 동시에 측정할 수 있다. 분광전기화학 기법을 통해서 실험을 하기 위해서는 장비들이 있어야 하므로 경비도 많이 들 것이고 장비가 오는데 까지 시간도 많이 소요가 될 것이다. 일반적인 전기화학적 광학적 특성을 알아보기 위해서 실험을 하자니 하나씩 다 측정을 해야 하므로 그만큼의 시간도 많이 소요가 되고 반응 중간에 어떠한 변화를 거쳐서 생성물이 형성이 되는지에 대해서

알 수가 없게 된다. 이러한 불편한 점들을 해결하기 위해 National Instrument 사의 LabVIEW(Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) 프로그램을 통해서 분석도구를 제작 하였다. 분석도구를 제작함으로써 앞에서 실험을 위한 각각의 장비를 구매 하지 않아도 되어 경비를 절약할 수 있고 여러 가지 데이터를 실시간으로 한번에 측정할 수 있으므로 시간도 절약할 수 있는 장점이 존재한다. LabVIEW는 컴퓨터를 통한 data acquisition 및 장비 제어 등 사용자가 원하는 대로 제작 및 제어를 컨트롤 할 수 있는 프로그램이다. LabVIEW는 프런트패널과 블록다이어그램 2가지 창으로 구성되어 있다. 프런트패널은 사용자 인터페이스를 디자인하는 공간이며 프런트패널을 통해 값을 입력하고 결과값을 확인할 수 있다. 블록다이어그램은 소스코드를 작성하는 공간이며 LabVIEW에서 제공하는 다양한 코드 또는 사용자가 직접 만든 코드를 이용해서 프로그램을 작성할 수 있다. 프로그램이 제대로 제작된 건지에 대한 확인 유무를 위해서 산화 환원 상태에 따라서 화학종의 구조에 변화가 일어나는 polyaniline과 반도체 물질인 CdS 양자점을 이용하여 실험을 실시하였고 일반적인 장비들로 실험했을 때와 비슷한 재현성을 나타나는 것을 확인함으로써 프로그램 제작이 잘된 것을 확인 할 수 있었다.

II. 이론적 배경

2.1. 전기화학

화학은 물질의 성질과 그 변화를 다루는 학문이고 전기화학은 전기와 화학을 동시에 다루는 학문을 말한다. 전기화학과 화학의 공통점은 전자의 이동을 통해서 반응이 일어난다는 점이다. 일반적으로 화학은 화학적 반응을 통해 전자의 이동이 일어나는 반면에 전기화학은 전류나 전압을 가해줌으로써 전자의 이동이 일어나게 된다. 전기화학에서 전자의 이동은 전극을 통해서 일어나게 되는데 전극의 표면에서 전자의 이동에 의해 화학적 변화가 일어나는 공간을 전기화학적 계면이라고 한다. 그리고 전극과 반응물 사이에서 전자의 전달은 터널링(tunneling)현상에 의해서 일어난다. 전기화학은 외부에서 힘을 가해줬을 때 반응이 일어나는 비자발적 반응으로서 전극에서 전자를 받아야만 반응이 일어나게 된다. 그러므로 전기화학 반응에서는 전극과 가까운 거리에 존재하는 반응물만이 반응에 참여할 수 있는데 이렇게 전기화학 반응에 참여할 수 있는 반응물이 존재하는 전극 근처 용액의 범위를 확산층(diffusion layer)이라 하고 전극으로부터

터 더 멀리 떨어진 부분을 벌크 용액(bulk solution)이라고 한다. 확산층은 $1\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \text{cm}$ 정도의 두께를 갖는다. 만약에 전극에 음전하가 배치 되면 용액에서는 전기적 중성을 유지하기 위해서 양이온이 분포하게 되는데 이렇게 서로 다른 전하가 배치된 전극과 용액의 계면을 전기 이중층(electric double layer)이라고 한다. 어떤 화합물이 전기 화학 반응에 참여하기 위해서는 반응물 용액으로부터의 전자가 전극의 표면에 이동해 와야 하는데 이것을 물질 전달(mass transfer)이라고 한다. 물질 전달의 종류는 물질의 농도에 따른 확산(diffusion), 외부의 힘에 의한 대류(convection), 전하를 갖는 이온의 경우 전기장에 의한 이동(migration) 이렇게 3가지가 있다.

전기화학에서는 전극의 전위를 조절하면 전류가 결정이 되고 전류를 조절하면 전극의 전위가 결정이 된다. 하지만 두 가지 경우를 동시에 조절 할 수는 없다. 전위를 조절하여 전류의 변화를 측정하는 장치를 일정전위기(potentiostat)라 하고 전류를 조절하여 전압의 변화를 측정하는 장치를 일정전류기(galvanostat)라고 한다. 일반적인 화학 반응의 경우는 반응속도를 높이기 위해 촉매를 사용하여 활성화 에너지(E_A)를 낮추거나 온도를 증가시켜 반응의 속도상수를 증가시킬 수 있다. 전기화학 반응에서는 전하 전달이 전체속도를 결정할 수가

있는데 반응속도가 높을 경우는 그만큼 전하전달이 잘 된다는 뜻이므로 그만큼 전위가 높다는 것을 의미한다. 그렇게 되면 전극 내에 전자들이 충분히 많다고 볼 수 있으므로 반응이 진행되더라도 전극 내에 전자들의 양은 일정하다고 가정 할 수 있다.

또한 물질 전달도 전체 속도를 결정 할 수 있다. 앞서 말했듯이 물질 전달 방법에는 확산(diffusion), 대류(convection), 이동(migration)이 3가지 방법이 있는데 비자발적인 대류와 이동을 무시 할 수 있으면 확산만 가능하게 되는데 이때의 전류 값은 전극 표면 근처의 용액에서 확산 속도에 의해 결정되게 된다. 전기화학 반응을 일으키기 위해서 필요한 전기화학 셀은 2 전극 셀과 3 전극 셀로 구분된다. 셀을 구성하기 위해서는 기준전극 (Reference electrode), 작업전극 (Working electrode), 반대전극 (Counter electrode) 3가지 전극이 필요하다. 기준전극은 작업전극에서의 정확한 전압을 측정하기 위해 기준이 되는 전극을 말하며 작업전극은 우리가 원하는 전기화학 반응이 일어나는 전극, 그리고 반대전극은 반응에는 직접 참여하지 않으면서 작업전극에서의 반응이 원활하게 일어나게 하기 위해서 다른 화합물과의 반응을 통해서 작업전극에 전자를 제공하는 역할을 한다. 2 전극 셀은 기준전극이 카운터 전극의 기능도 하며 두 전극 사이에

전압을 가하고 전류를 측정하며 기준전극으로 전류가 흐르므로 전압 조절의 정확성이 떨어진다는 단점이 존재한다. 3 전극 셀에서 작업전극의 전압은 기준전극과 작업전극 사이에서 발생하는 전위차로 조절되고 작업전극과 상대전극 사이에서 발생하는 전류를 측정하게 되는데 기준전극에는 전류가 흐르지 않으므로 기준전극에 대한 전압은 일정하게 된다.



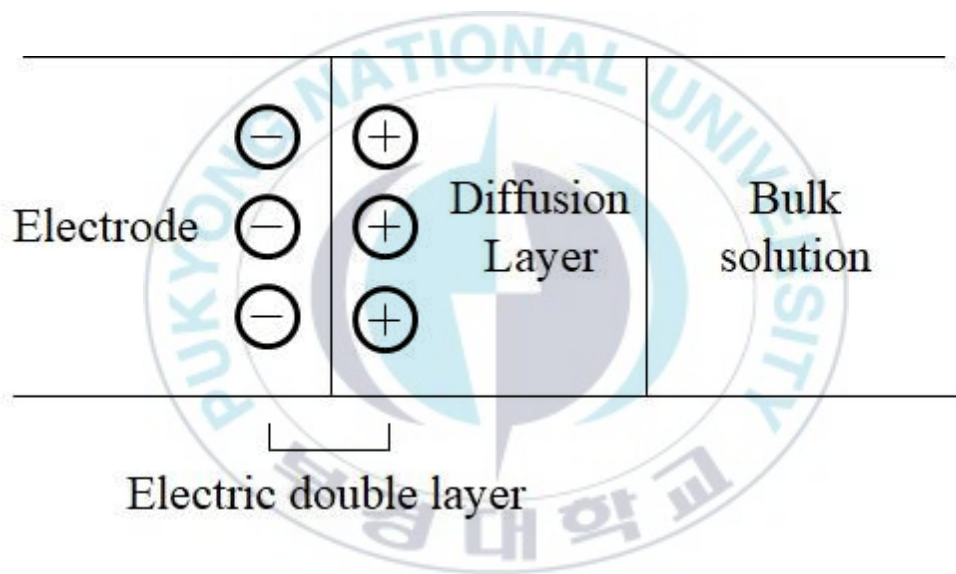


그림 1. 확산층과 벌크 용액, 전기 이중층

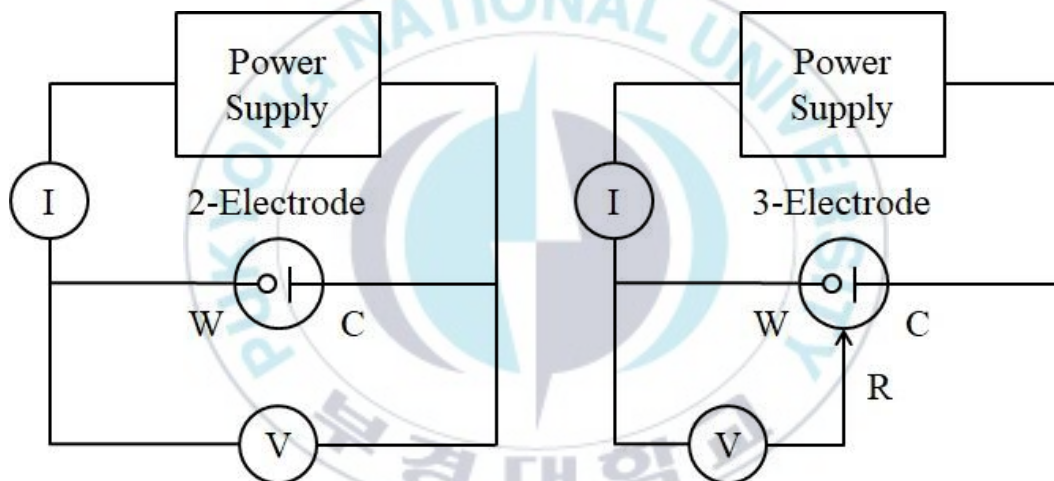


그림 2.2 전극 셀(좌)과 3 전극 셀(우)

W: working electrode

C: counter electrode

R: reference electrode

2.1.1 전기화학적 산화 환원

화학에서의 산화(oxidation)는 원자나 분자가 전자를 잃는 것을 의미하고 환원(reduction)은 전자를 얻는 것을 의미한다. 전기화학에서의 산화 환원은 화합물이 전자를 내놓고 이 전자가 전극으로 이동하는 것을 산화, 전자가 전극으로부터 방출되어 화합물로 이동하는 것을 환원이라고 한다. 화학에서의 산화 환원은 생성물과 반응물이 전자를 주고 받음으로 인해서 반응이 일어나지만 전기화학에서는 전극을 통해서 전자를 주고받음으로 인해서 반응이 일어나게 된다. 또한 전기화학적 반응은 외부에서 힘을 가해줌으로써 일어나는 비 가역반응이기 때문에 외부로부터 전위를 가해줌으로써 일어나지 않는 역반응도 유도할 수 있다. 전기화학에서는 전극 내 전자 에너지를 조절하여 전기화학 반응을 유도 할 수 있는데 전자는 높은 에너지에서 낮은 에너지 상태로 이동하려고 하는 성질이 있으므로 전극 내 전자의 가장 높은 에너지 준위가 용액 내 화합물의 에너지 준위보다 높으면 전자는 화합물 쪽으로 이동하는 환원반응이 가능할 것이다. 반대로 전극 내 가장 낮은 에너지가 용액 내 화합물의 에너지 준위보다 낮으면 전자는 전극 쪽으로 이동하는 산화반응이 가능할 것이다.

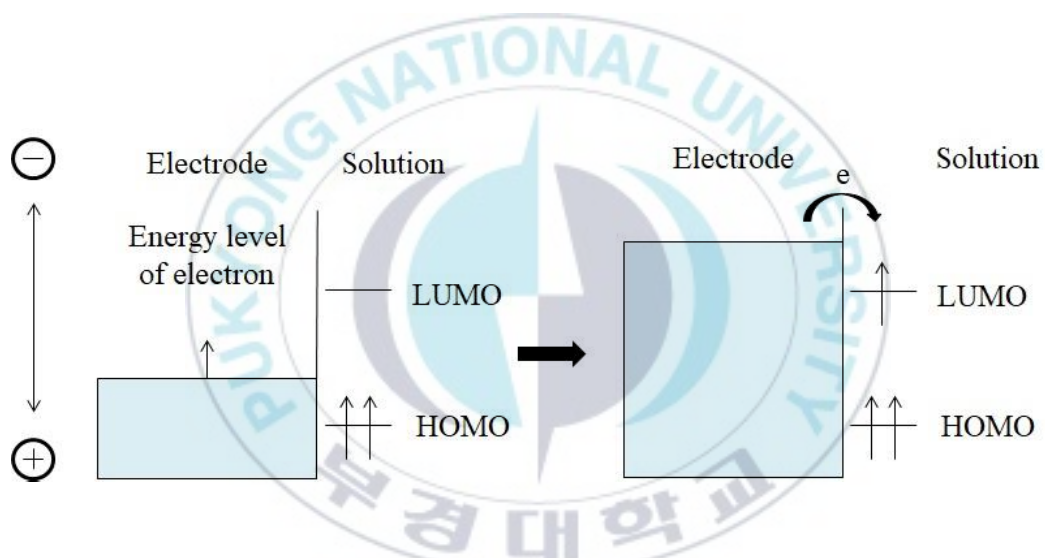


그림 3. 전자의 에너지 변화에 따른 전기화학적 환원 반응

2.1.2 순환 전압 전류법

전기는 전류와 전압을 다루고 화학은 물질의 변화를 다루는 학문을 말한다. 전기의 전자이동과, 물질들 간의 전자 이동을 연결해주는 것이 바로 전기화학이다. 이러한 전자의 이동은 전극을 통해서 일어나게 되는데 작업전극에 가해지는 전압을 초기전압에서 최종전압에 도달한 후 다시 초기전압으로 돌아오게 조절하는 방법을 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry)이라고 한다. 이와 같이 순환을 1번 실시하는 방법을 단일주사법(single cyclic voltammetry)이라 하고, 같은 형태의 전위주사를 되풀이하는 방법을 다중주사법(multiple cyclic voltammetry)라고 한다. 순환 전압 전류법은 작은 면적의 전극을 사용하므로 실험 도중에 작업전극에서의 산화 환원이 가능하지만 전체적인 용액의 농도에는 변화가 없다고 가정을 할 수 있고 또한 지지 전해질을 사용하므로 반응물과 생성물이 이온인 경우에도 이들의 이동을 무시 할 수 있다. 또한 교반이 없으므로 물질 전달은 확산에 의해서만 가능하며 순환 전압 전류법은 작은 평면 전극을 사용하므로 확산층 내부에서 전극의 수직방향으로 선형 확산만 가능하다고 할 수 있다. 실험방법과 조건에 따라서 전위 계단법(potential step), 전

위 펄스법(potential pulse), 선형주사 전압 전류법(linear sweep voltammetry), 전기량 측정법(coulometry)등 많은 방법들이 사용된다. 순환 전압 전류법을 통해 실험을 하기 위해서는 주사속도(scan rate)와 주사범위(scan range)를 정해줘야 한다. 순환 전압 전류법은 작업전극의 전압을 초기전압으로부터 일정한 속도로 변화시키면서 전류를 측정한다. 이때의 일정한 속도를 주사속도(scan rate)라고 하며 초기전압부터 최종전압까지의 구간을 주사범위(scan range)라고 한다. 실험에서의 초기전압과 최종전압은 작업전극에서 일어나는 산화 환원을 관찰 할 수 있도록 설정되어야 하는데 이때 얻어지는 순환 전압 전류법 그래프는 생성물과 반응물의 농도 변화를 통해서 알 수 있다. 작업전극에서의 반응이 가역적인 경우 전극 표면에서의 생성물과 반응물의 농도 비는 식(1)의 Nernst equation으로 나타낼 수 있다

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_R}{C_O}\right) \dots\dots\dots (1)$$

E° 는 표준전극전위, R 은 기체상수, T 는 절대온도, n 은 용액 이온의 산화수, C 는 환원 및 산화제의 활동도, F 는 페러데이 상수를 의미한다. 작업전극의 전위가 E° 에 비해서 충분히 (+)인 상태이면 반응물이 많이 존재하게 되는데 이때 전극의 전위를 (-)방향으로 주사하게 되면

환원반응이 일어나서 환원된 생성물이 생성되고 반응물의 농도는 감소하게 된다. 또한 전위방향을 역전시켜 (+)방향으로 다시 주사하게 되면 산화반응이 일어나서 산화된 생성물이 생성되고 반응물의 농도는 감소하게 된다. 가역적인 전기화학 반응의 주사속도에 따른 순환 전압 전류법 그림을 그림 4를 통해서 알 수 있다. 가역적인 반응의 특징은 정반응의 최대전류(I_{pc})와 역반응의 최대전류(I_{pa})가 동일해야 하며 산화전위(E_{pa})와 환원전위(E_{pc})가 주사속도에 무관하게 일정하여야 한다. 가역적인 경우의 최대전압은 식(2)를 만족해야 한다.

$$E_{pc} = E_{1/2} - \frac{28.5}{n} \text{mV}, E_{pa} = E_{1/2} + \frac{28.5}{n} \text{mV} \dots \dots \dots (2)$$

실험이 진행되는 동안 반응물의 환원을 통해 생성된 생성물은 확산층에 축적되게 되는데 벌크 용액 내에 반응물이 없을 경우 생성된 생성물이 벌크 용액 쪽으로 확산되게 된다. 그러므로 환원된 모든 생성물이 다시 산화가 될 수 없게 되고 산화시의 전하량이 환원시의 전하량 보다 더 많게 된다. 이렇게 되면 산화가 일어날 때의 반응속도보다 환원이 일어날 때의 반응속도가 더 느리게 된다. 그러므로 반응에는 참여하지 않지만 용액의 전기 전도도를 높여주는 지지 전해질을 넣어줘서 전하량을 동일시하게 해준 다음에 반응이 제대로 일어날 수 있도록 한다. 그림 5는 비가역적인 반응의 순환 전압 전류

법 그림을 나타낸다. 비가역적인 경우의 특징으로서는 주사속도가 증가함에 따라 최대 전압이 증가하게 되고 산화전위(E_{pa})와 환원전위(E_{pc})의 차이는 $\Delta E_p > (57/n)mV$ 가 되며 이 차이는 주사속도가 빠를수록 증가한다. 또한 비가역인 경우는 반응속도가 느리므로 전압이 $E_{pc} < E_{1/2} - (28.5/n)mV$ 로 더 음의 값을 가져야 최대 기울기에 도달한다. 반응속도가 중간 정도의 값을 가지면서 주사속도가 작은 경우에는 반응속도가 전압의 변화속도보다 빠르므로 가역성을 보이지만 주사속도가 큰 경우에는 농도가 전압의 변화를 따라가지 못하므로 비가역적인 특성을 보이게 되는데 이러한 경우 유사 가역성(quasi reversible)을 갖는다고 한다.

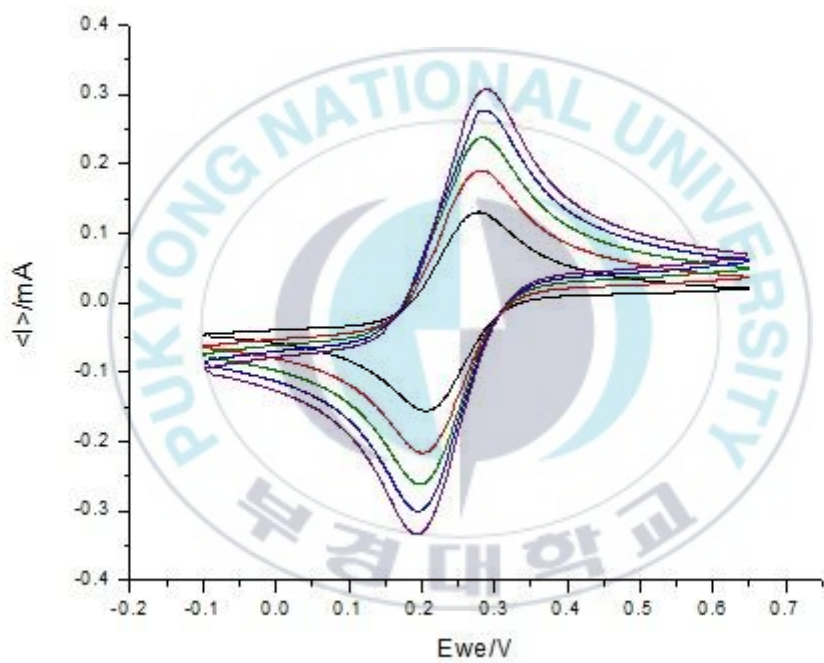


그림 4. 가역적인 전기화학 반응의 cyclic voltammetry

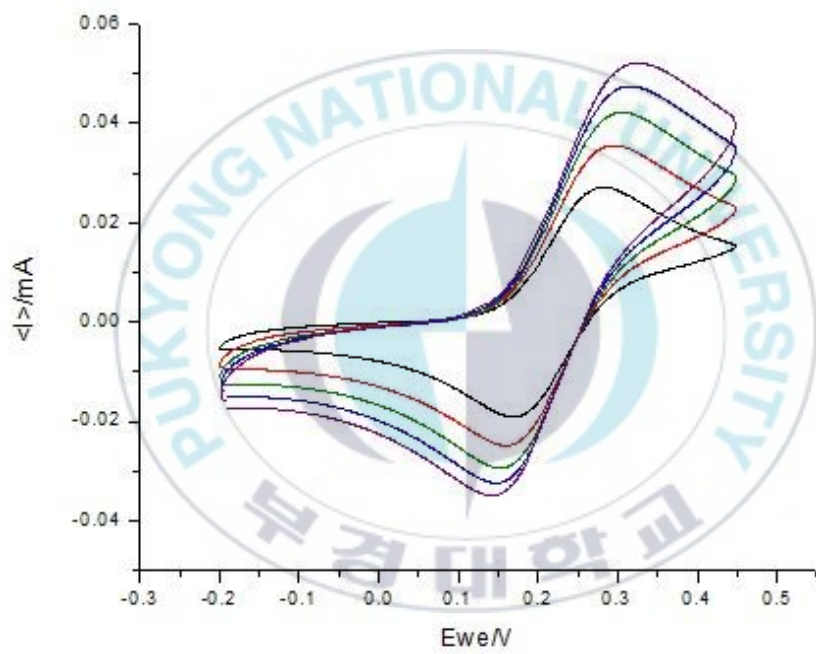


그림 5. 비가역적인 전기화학 반응의 cyclic voltammetry

2.1.3 전기화학적 임피던스 분광법

임피던스란 ‘전압을 가했을 시 전류가 흐르기 어려운 정도’를 의미한다. 단지 이 의미만 봤을 때 임피던스는 저항과 비슷한 의미이기 때문에 말뜻에 대한 의문점을 가질 수 있다. 저항과 임피던스의 차이점은 저항은 직류 회로에서 전압이 공급 되었을 경우를 의미하고 임피던스는 교류 회로에서 전압이 공급 되었을 경우를 의미한다. 전기이중층의 계면에 전류를 흘려주게 되면 저항이 발생하게 되는데 이 저항은 주파수에 따라 변화하게 되므로 이를 분석하기 위해서 임피던스 분광법을 사용하게 된다. 전기화학에서 전류는 전자나 전하의 직접적인 전달에 의한 페러데이 전류와 전하의 축적에 의한 비페러데이 전류 이렇게 두 가지로 구분되는데 페러데이 전류는 전극 표면에서 일어나는 산화 환원 반응으로 인한 전자의 이동으로 인해 나타나게 되고 비 페러데이 전류는 단순히 계면에 전하를 가지는 물질들의 축적으로 인해 나타나게 된다. 전기화학 반응이 일어날 때 전자는 전극과 전해질 계면에 있는 전기이중층을 터널링 과정을 통해 거치고 난 후에 반응이 일어나게 되는데 이때 전기이중층에는 서로 다른 부호를 가진 2개의 전극이 서로 마주보는 형식으로 나타나

게 된다. 계면에서의 이러한 현상을 회로로 표현이 가능한데 이것을 동등회로(그림 6)라고 한다. R_s 는 전해질 용액이 가지고 있는 저항을 의미하며 R_p 는 전극에서 전자의 이동과 관련된 분극 저항, C_{dl} 은 전기이중층, Z_w 은 확산에 의한 물질 이동인 와버그 임피던스(Warburg Impedance)를 말한다. 교류란 ‘시간에 따라 주기적으로 크기와 방향이 변하는 전류’를 의미한다. 임피던스는 전류의 흐름을 방해하여 전기적 위치에너지 차이를 만들어내는 성질인 저항(Resistance)과 교류에서 전류의 흐름을 방해하는 성질인 리액턴스(Reactance)를 이용해서 나타낼 수 있다. 리액턴스는 교류에서만 적용이 되는데 교류를 나타내는 대표적인 성질이 바로 주파수이다. 주파수는 인덕턴스와 커패시턴스에 주로 영향을 준다. 커패시턴스는 ‘전극이 전하를 축적하는 정도’를 의미하는데 주파수가 커지면 교류의 성질이 커지게 되고 전류의 방향이 바뀌는 횟수가 많아져서 저항이 줄어들게 된다. 인덕턴스는 ‘도선에 전류가 흐를 때 그 전류의 변화를 막으려는 정도’를 의미한다. 주파수가 커지면 교류의 성질이 커지게 되므로 인덕턴스도 커지게 된다. 이를 통해 커패시턴스는 주파수와 반비례한다는 것을 알 수 있고, 인덕턴스는 주파수에 비례한다는 것을 알 수 있다. 임피던스를 통해 크기와 위상을 표현할 경우 복소수를 사용한

다. 저항은 전류와의 위상차가 존재하지 않기 때문에 실수(Real number)로, 리액턴스는 위상차이가 존재하기 때문에 허수(Imaginary number)로 나타낼 수 있다. 이때 실수부분을 x축으로, 허수부분을 y축으로 설정하고 이것을 2차원상의 그래프로 나타내는 것을 나이퀴스트 도시(Nyquist plot)라고 한다. 나이퀴스트 도시는 그림7에 나와있다. 나이퀴스트 도시에 나와있는 요소들(R_s , R_p , Z_w)의 정의는 동등 회로에서의 요소들과 동일하다. 나이퀴스트 도시를 하게 되면 그림7의 반원 왼쪽 지점부터 반응이 시작되게 된다. 높은 주파수를 가해줄 경우 커패시턴스의 영향을 받지 않기 때문에 순수 저항값을 가지게 되고 주파수가 낮아질수록 전류의 방향이 바뀌는 횟수가 작아지므로 그만큼 커패시터에 많은 양의 전하가 축적이 되므로 전압이 제대로 흐르지 못하기 때문에 저항값은 커지게 된다. 그 후에 주파수 값이 0에 수렴하게 되면 커패시턴스에 영향을 받게 되어 리액턴스에 대한 영향도 줄어들기 때문에 나이퀴스트 도시에서의 Y축 값인 허수값은 계속 감소하게 될 것이고 실수부분의 값만 남게 되어 그래프 상에서 반원이 형성 된다. 와버그 임피던스는 앞에서 언급했던 것 과 같이 확산에 의한 물질의 이동을 말하는데 주파수가 높으면 전류의 변화도 그만큼 빨라지게 되지만 이온들의 질량운반도 같이 빨라지는 것

이 아니기 때문에 임피던스에 대한 영향이 적게 나타날 것이고 주파수가 낮게 되면 전류의 변화도 느리게 나타나게 된다. 그러므로 이온들의 질량운반이 전류의 변화에 영향을 미치게 되는데 이 영향이 와버그 임피던스로 나타나게 된다.

2.1.4 푸리에 변환 임피던스 분광법

전기화학적 임피던스 측정법은 여러 가지 주파수를 써야 하므로 시간이 오래 걸리게 된다. 전기화학은 작업전극의 계면에서 반응이 일어나게 되는데 측정시간이 길어지면 계면에 이상이 생길 수도 있으므로 결과 데이터에 오차가 발생할 수 있다. 이러한 한계점을 해결하기 위해 새로 고안되어 나온 방법이 푸리에 변환 임피던스 분광법(Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy, FTEIS)이다. 푸리에 변환은 시간에 대한 함수를 구성하고 있는 주파수 성분으로 분해하는 작업이다. 임피던스 분광법에 푸리에 변환을 시켜줌으로써 각각의 주파수에 대한 임피던스 값을 짧은 시간 내에 얻을 수 있는 장점이 있다.

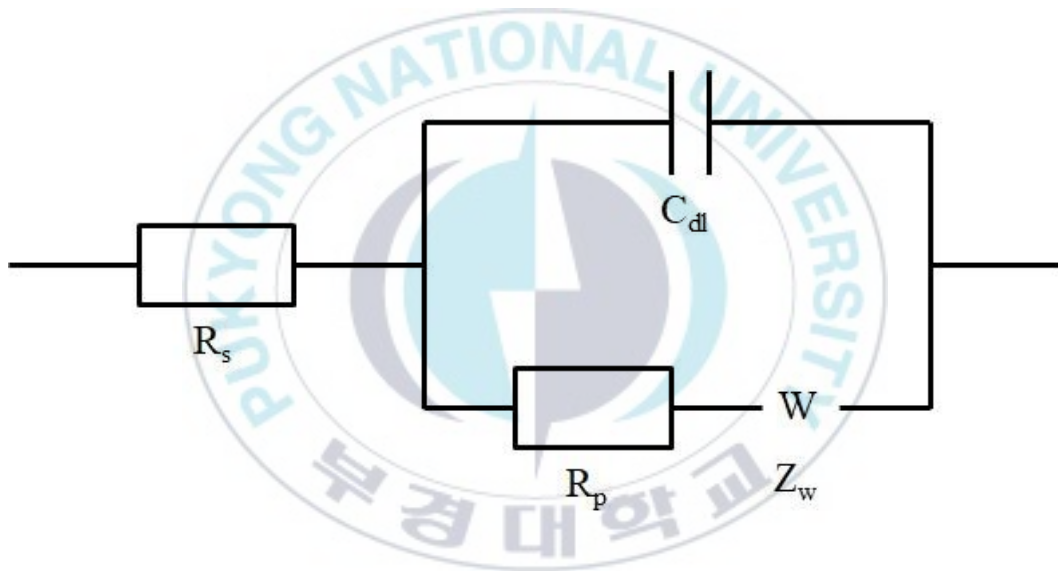


그림 6. 동등회로

- R_s : 용액의 저항
- R_p : 분극 저항
- C_{dl} : 전기 이중층
- Z_w : 와버그 임피던스

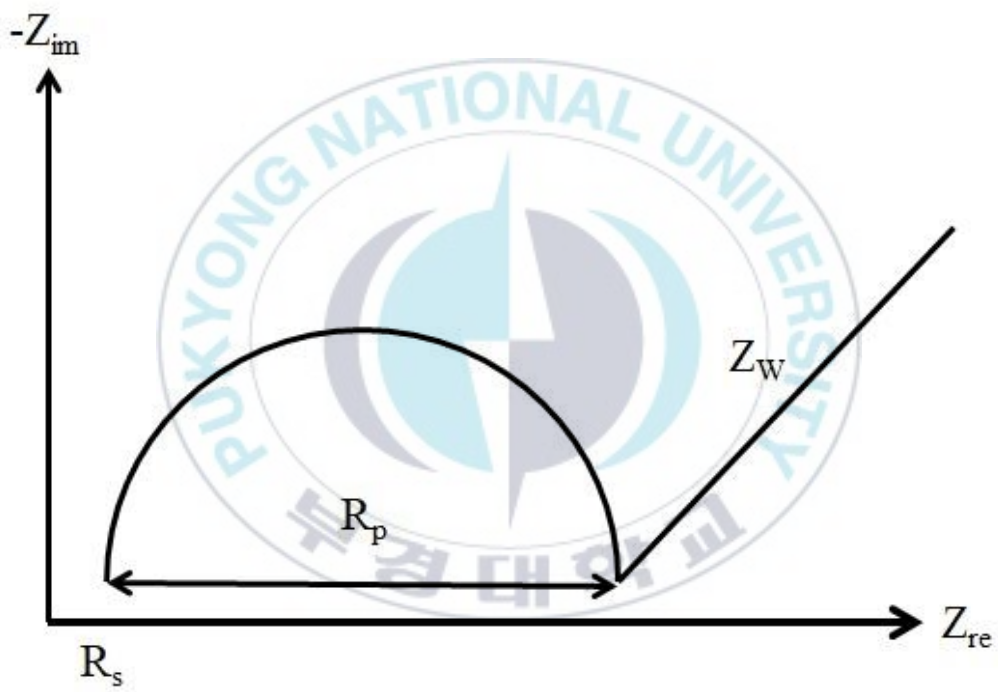


그림 7. Nyquist plot

2.2 자외선 가시광선 분광법

모든 물질들은 전자기파의 파장 범위 중에서 한 종류 이상의 에너지를 흡수하는 성질이 있는데 물질에 흡수된 광자는 파장에 따라 결정되는 에너지를 원자나 분자에 전달하여 에너지 상태의 전이(transition)를 유발하게 된다. 가시광선이나 자외선의 범위에서 흡수를 통해 원자나 분자에서는 전자전이(electronic transition)가 일어나게 된다. 다시 말하면 바닥 상태에 있는 원자나 분자가 외부로부터 빛 에너지를 받게 되면 전자전이가 일어나서 바닥상태(ground state)에서 여기상태(excited state)로 들뜨게 되는데 이때 발산하는 빛을 흡수 또는 방출하게 되면서 나타나는 스펙트럼을 검출기에서 감지함으로써 데이터를 얻을 수 있다. 자외선의 출력이 강하고 가시광선의 출력이 약한 중수소 램프 (D₂ lamp, 190~400 nm)와 그 반대인 텅스텐 램프 (tungsten lamp, 350~2500 nm) 두 종류의 램프를 광원으로 사용한다. 광도기의 구조는 광원, 단색화장치, 시료용기, 검출기로 이루어진다. 단색화 장치는 광원에서 입사된 빛을 분산시켜 파장이 다른 여러 종류의 빛을 연속적으로 분리시키는 역할을 함으로써 자외선 영역에서 근적외선 영역의 스펙트럼을 측정할 수 있다. 이러한 분광학적 분

석과 전기화학적 분석을 동시에 측정할 수 있는 분석방법을 분광전기화학(Spectroelectrochemistry)라고 한다.



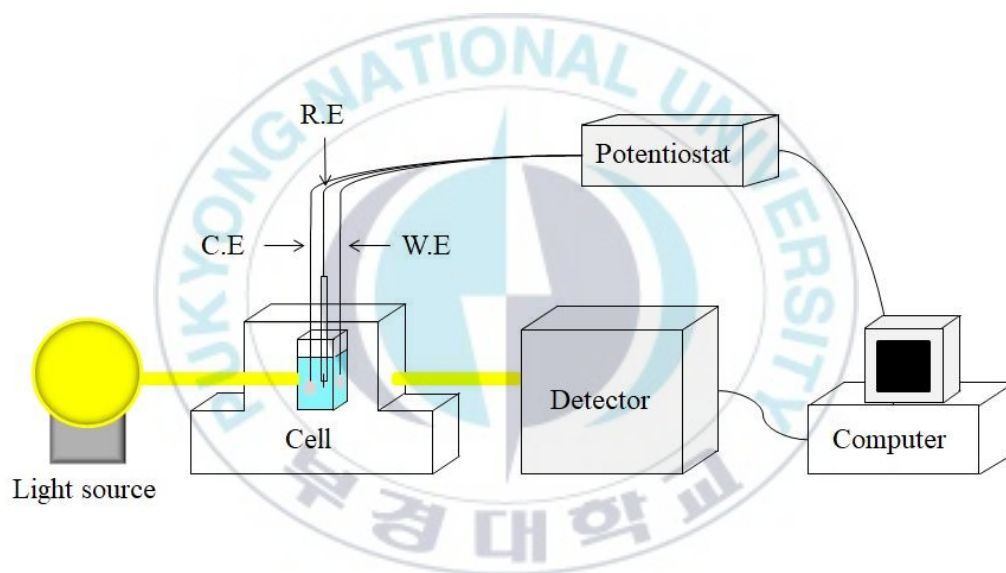


그림 8. 분광 전기화학 실험 개요도

III. 실험 방법

3.1 시약 및 기구

polyaniline 합성에 사용된 전구체로는 aniline (99.0%, Junsei Chemicals) 을 사용하였으며 이 시약은 구매 후 특별한 처리없이 사용하였다. 합성을 위해서 첨가해준 산화제로서는 sulfuric acid (95.0 ~ 98.0%, Sigma Aldrich) 를 사용하였다. 산화제인 sulfuric acid 를 이용하여 용액을 제조하기 위해 3차 증류수 ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 를 사용하였다. CdS 양자점 합성에 사용된 전구체로는 cadmium chloride (Sigma Aldrich) 와 sodium sulfide (Sigma Aldrich)을 사용하였으며 용매는 methanol (DUKSAN) 을 사용하였다. 전기화학 실험을 위한 용매와 전해질로는 acetonitrile (99.5%, SAMCHUN)과 tetrabutylammonium tetrafluoroborate (99%, Sigma Aldrich) 를 사용하였다. 기준전극으로는 은 전선 전극(Ag wire electrode), 상대전극으로는 백금 포일 전극(Pt foil electrode), 작업전극으로는 면 저항이 13 Ω 인 Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) glass를 사용하였고 실험을 위해 FTO glass를 세척 후 glass에 있는 물기를 제거하기 위해 nitrogen gas (N_2)를 사용하였다. 이

때 사용한 nitrogen gas는 하나 가스 사의 순도 99.99%를 사용하였다. 푸리에 변환 임피던스 분광법에 관한 실험을 하기 위해서 실험실에서 제작한 일정전위기(potentiostat)를 사용하였고 이 방법을 컨트롤하기 위해서 일정전위기를 National instrument 사의 NI PXI-1033 새시와 연결하였다. 또한 일정전위기에서 계단 전압을 흐르게 함으로써 원활한 실험을 하기 위해 배터리 홀더에 배터리를 끼운 후 일정전위기와 연결하였다. UV를 측정하기 위한 광원은 Ocean optics사의 DT-MINI-2를 사용하였고 감지기는 동일한 회사의 Maya 2000 PRO를 사용하였다.

3.2 실험 방법

실험을 하기 앞서 FTO glass를 세척하기 위해 아세톤 용액에서 5분간 음파 처리(sonication) 한 후 증류수로 5분간 음파 처리 하였다. 그 후 nitrogen gas 로 FTO glass를 건조 시킨 후, 멀티미터를 통해서 FTO glass의 전기가 통하는 면이 어딘지를 파악한 후, 셀의 한쪽 면에는 FTO glass에서의 전기가 통하는 면을 다른 한쪽 면에는 전기가 흐르지 않는 면으로 해서 전기가 통하는 면에서 반응이 일어나도록

한다.(그림9.) 구성된 셀을 Ocean optics 사의 cell holder(74-ACH) 로 고정을 시켜준다. holder의 앞 뒤 부분에는 collimating lenses(74 Series, Ocean optics)가 결합이 되어있는데 당사에서 제공해주는 optical fiber 를 통해 cell holder와 광원 그리고 감지기를 연결 할 수 있다. holder 의 앞부분에 위치한 collimating lenses와 광원을 결합 하게 되면 광원에서 나오는 빛이 optical fiber를 통해서 흐르게 된다. 그 빛이 lenses 를 통과하게 되면 광원이 일직선 상태로 투과가 되면서 FTO glass에서 일어나는 전기 화학 반응에 대한 스펙트럼의 변화가 감지 되면서 holder뒷부분에 위치한 collimating lenses를 지나 감지기에 도달한 후 그래프 상으로 나타나게 된다. 그림9와 같이 전기화학 셀을 구성하고 난 뒤 LabVIEW프로그램(그림10.)을 통해서 실험을 진행한다. 실험을 통해 얻을 수 있는 전압과 전류, 스펙트럼의 변화가 정해진 저장 경로를 통해 실시간으로 컴퓨터에 저장이 되며 저장된 전압과 전류 값을 푸리에 변환을 통해서 주파수에 대한 함수로 변환을 할 수가 있고 옴의 법칙을 이용해서 주파수에 대한 임피던스로 표시가 가능하다.

3.2.1 polyaniline 합성

전도성 고분자 물질인 polyaniline을 합성하기 위해 산화제 역할을 해 줄 0.1 M sulfuric acid 50 ml를 3차 증류수와 함께 제조한 후, 50 ml 비커에 0.3 M aniline과 함께 반응을 시키면 polyaniline 용액을 얻을 수 있다. 작업전극을 FTO glass로 하여 3전극 셀을 형성하고 만들어진 셀 안에 polyaniline 용액을 넣은뒤 스캔이 시작되는 지점을 0 V로 설정하고 주사속도를 30m V/S로, 주사범위는 E1 전압을 0.9 V로, E2전압을 -0.3 V로 설정한 상태로 스캔을 하게 되면 0 V에서 양의 전압이 걸리는 상태로 산화가 일어나게 되고 E1 전압에 도달하게 되고 나면 주사속도가 줄어들면서 0 V로 다시 돌아오게 되고 더 줄어들게 되면 환원이 일어나면서 E2전압에 도달하게 되고 다시 0 V로 돌아오게 된다. 이러한 과정을 통해서 스캔이 일어나게 되면 작업전극인 FTO glass표면에는 초록색의 polyaniline이 합성 된다.

3.2.2 CdS 양자점 합성

CdS 양자점을 합성하기 위해 87.4 mg의 CdCl₂를 50 ml methanol에 10

분동안 음파 처리 시킨 후 7 mg의 Na_2S 를 5 ml의 methanol에 음파 처리 시켜준다. CdCl_2 용액에 Na_2S 을 넣고 용액의 색이 노란색이 될 때까지 마그네틱 바를 이용해서 stirring 시켜준다. 그 후 13000 rpm으로 30분간 원심 분리를 1회 시켜주고 얻어진 침전물을 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 1 시간동안 진공 건조 시켜서 파우더 형태로 얻을 수 있다.



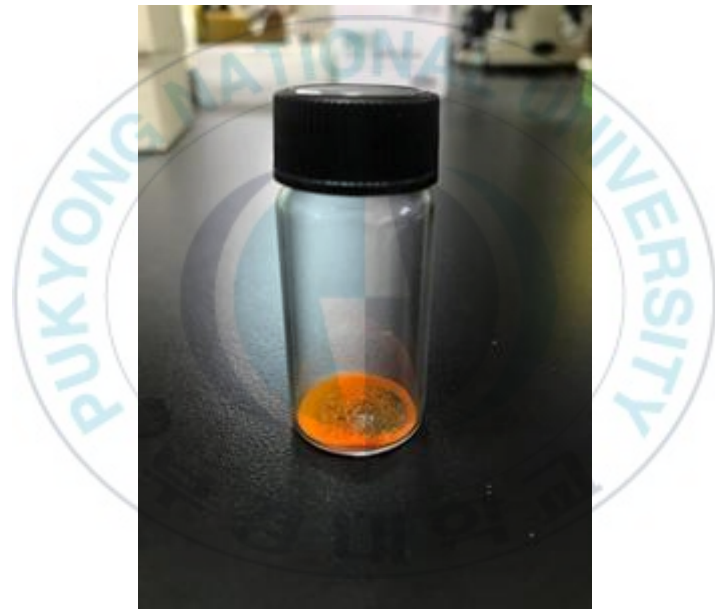


그림 9. 합성된 CdS 양자점

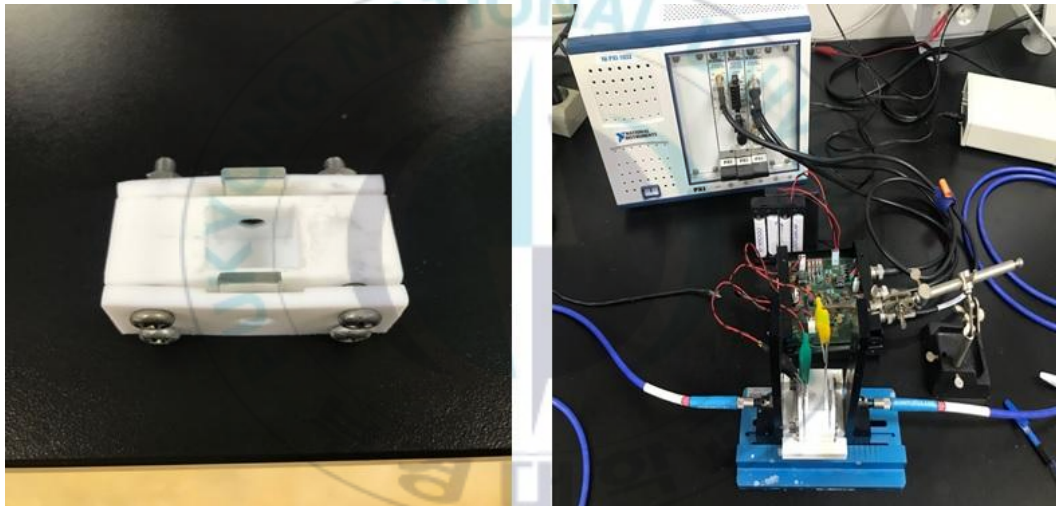


그림 10. 전기화학 실험을 위한 셀 구조(좌)와 실험을 위해 전체적인 준비가 끝난 셀(우)의 모습.

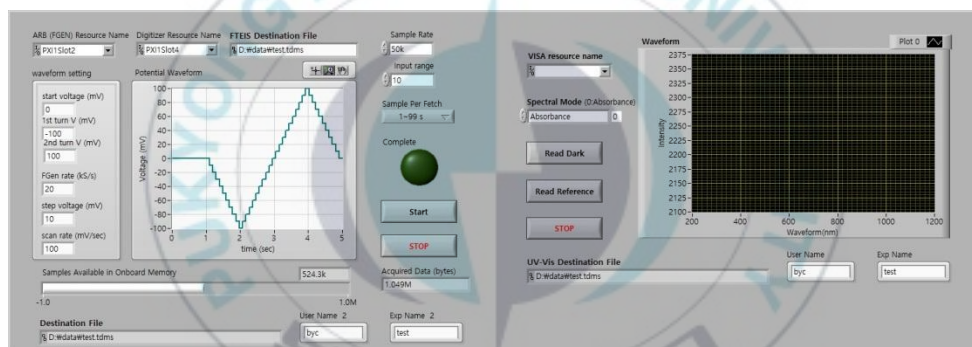


그림 11. 분광전기화학 프로그램 설계도

IV. 결과 및 논의

4.1 분광전기화학 프로그램을 이용한 polyaniline

변화측정

전도성 고분자 물질인 polyaniline은 산화 환원 상태에 따라서 3가지의 다른 모습을 지니게 된다. 그림12는 polyaniline의 구조식에 관한 그림이다. polyaniline은 아민기와 이민기 이 2가지 구조체로 형성되어 있기 때문에 산화 환원 반응 시에도 피크가 2개씩 형성된다는 것을 그림 13-(a)를 통해서 확인 할 수 있다. polyaniline에 완전한 산화반응이 일어나게 되면 환원상태인 이민기가 산화되어 아민기의 비율이 높아지게 되며 pernigraniline이 형성되고 작업전극인 Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) glass에는 진한 보라색이 입혀지게 된다. 완전히 환원될 경우에는 앞서 언급한 것과 반대로 산화상태인 이민기가 환원 되어 이민기의 비율이 높아지므로 leucoemeraldine이 형성되어 되고 작업전극인 FTO glass에서의 색은 무색을 나타나게 될 것이며 산화상태인 아민기와 환원상태인 이민기가 둘 다 존재할 경우에

는 emeraldine 형태가 되며 작업전극인 FTO glass에는 초록색이 입혀지게 된다. 볼타모그램 상에서 나타난 두 번째 산화 피크를 통해서 pernigraniline, 그리고 마지막으로 일어나는 환원피크를 통해서 leucoemeraldine이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 자외선 가시광선 분광법을 이용하여 측정을 한 그래프가 그림 13-(b)에 나와있다. 410 nm 와 720 nm에서 피크가 형성이 되는데 410 nm에서의 피크는 벤젠노이드에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전자전이로 인한 흡수 피크이며 720 nm에서의 피크는 $n \rightarrow \pi^*$ 전자전이에 의한 흡수 피크를 의미한다. 분광 전기화학기법을 이용한 프로그램을 통해서 측정한 결과 반응을 걸어주고 10 초 뒤에 나타난 첫 번째 산화피크에서 특별한 스펙트럼 변화는 나타나지 않았으며 40 초 뒤에 나타난 두 번째 산화 피크에서는 410 nm 와 720 nm 부근에서 피크가 생기기 시작하는 것을 눈으로 관찰할 수 있었다. 산화피크의 크기가 커질수록 720 nm에서의 피크의 크기 역시 증가 하였으며 산화 피크의 봉우리 형성 후 다시 내려갈 때 피크의 크기 역시 같이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 환원이 시작 될 때는 흡광도의 크기가 감소 되는 것을 확인할 수 있었다. 임피던스는 파라미터를 설정할 때 10 mV당 하나의 스텝이 측정될 수 있도록 설정을 하였고 총 238 개의 임피던스 스텝을 얻을 수 있었다.

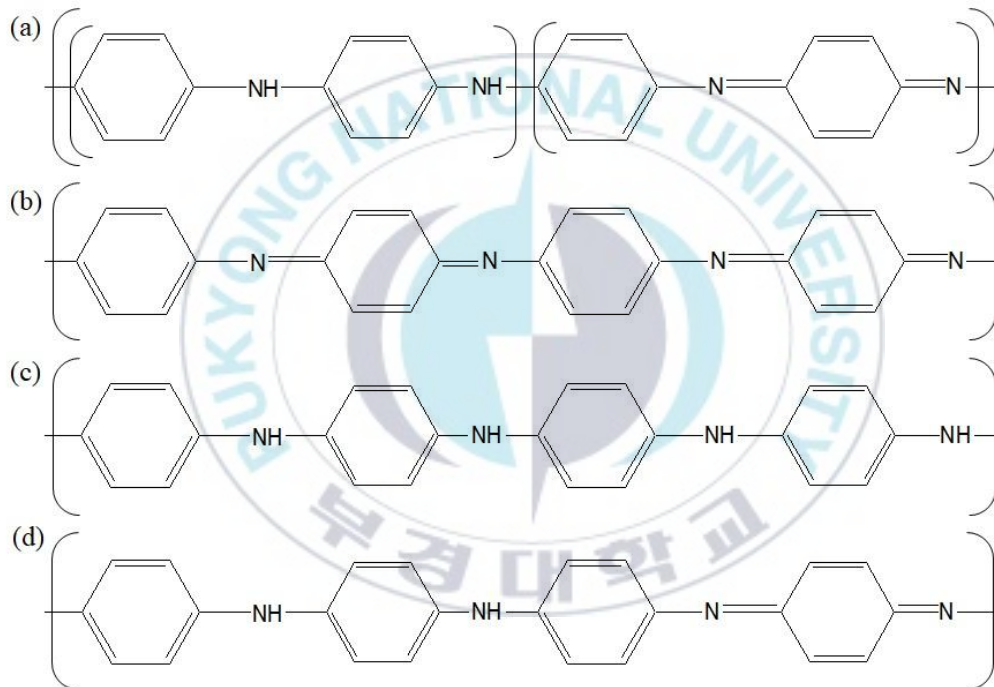


그림 12. polyaniline의 구조식 (a) 과

Pernigraniline (b) leucoemeraldine (c) emeraldine (d) 구조식

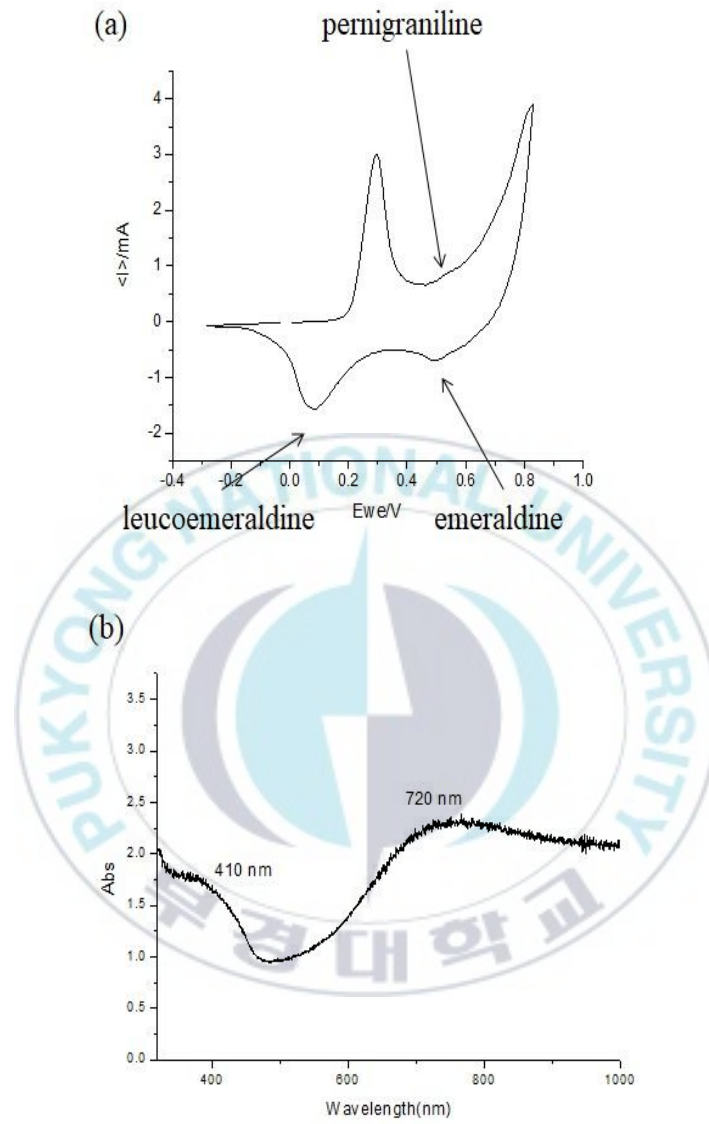


그림 13. polyaniline의 볼타모그램 (a) 과
자외선 가시광선 분광법 그래프 (b)

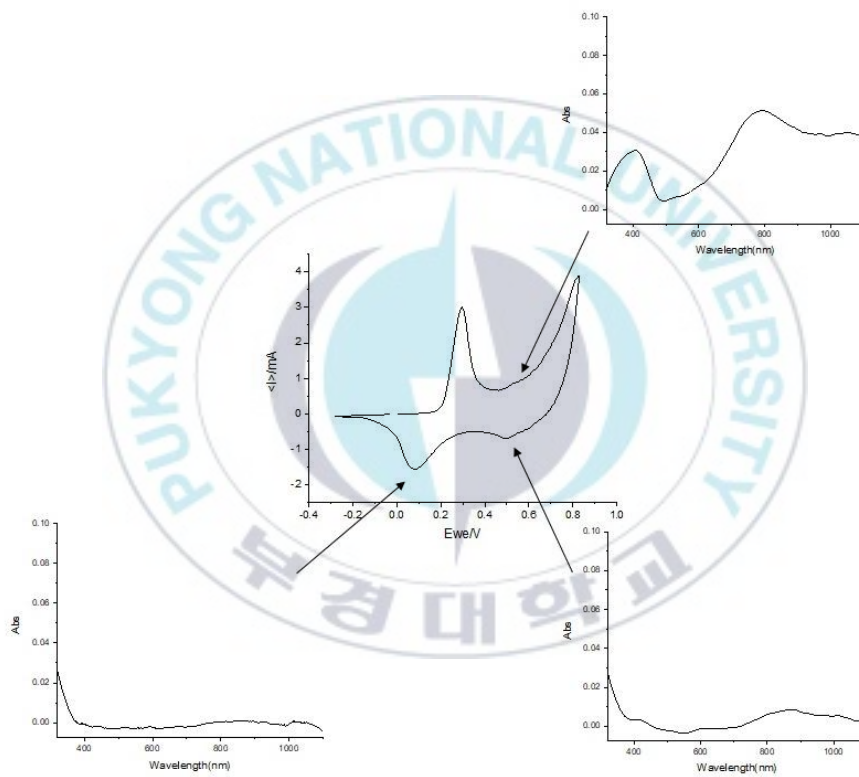


그림 14. 각각의 피크마다 나타나는 스펙트럼의 변화

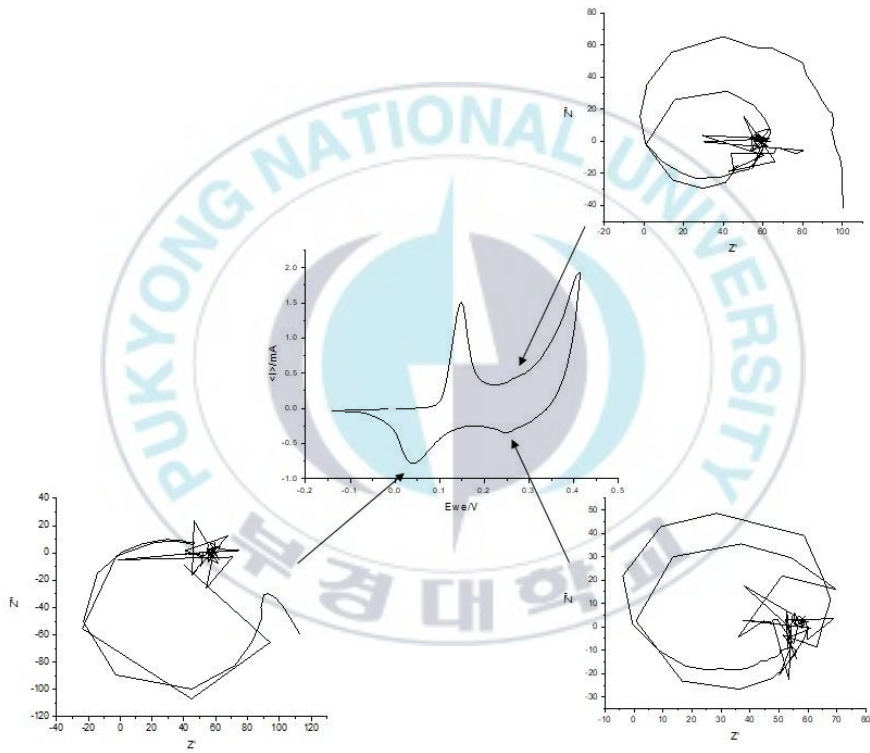


그림 15. 각각의 피크마다 나타나는 임피던스의 변화

4.2 분광전기화학 프로그램을 이용한 CdS 양자점 변화측정

polyaniline과 마찬가지로 작업전극을 Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) glass를 사용하여 3전극 셀을 형성하고 만들어진 셀 안에 전해질 용액을 넣은 뒤 스캔이 시작되는 지점을 0 V로 설정하고 주사속도를 30, 50, 100, 150, 200, 250 mV/S로, 주사범위는 E1 전압을 2.5 V로, E2 전압을 -3.0 V로 설정한 상태로 스캔을 하였다. 0 V에서 양의 전압이 걸리는 상태로 산화가 일어나게 되어 E1 전압인 2.5 V에 도달하게 되고 주사속도가 줄어들면서 0V로 다시 돌아오게 된다. 주사속도가 더 줄어들게 되면 환원이 일어나면서 E2전압 -3.0 V에 도달하게 되고 다시 0 V로 돌아오게 된다. 이러한 방법으로 실험을 진행하였다. 주사속도를 다르게 해주면서 실험을 한 이유는 전류의 세기와 주사속도의 관계를 보기 위함인데 전류의 세기가 주사속도에 비례 하면 작업전극에 흡착된 물질의 반응임을 알 수 있고 전류의 세기가 주사속도의 2분의 1승에 비례하게 되면 물질의 확산에 의해서 일어난 반응이라고 예측할 수가 있다. 그림 16-(a) 에 나와있는 그림이 CdS 양자점의 순환 전압 전류법 볼타모그램에 관한 그림인데 이 볼타모그램을 통해서 전류의 세기가 주사속도에 비례한다는 것을 알 수 있었고

이 반응은 작업전극인 FTO에 흡착된 CdS 양자점에서 일어난 반응임을 알 수 있었다. CdS 양자점에 관한 흡수 스펙트럼을 측정하게 되면 475 nm에서 강한 빛을 흡수하는 엑시톤 피크가 나타난다는 것을 그림 16-(b) 를 통해서 확인할 수 있었다. 분광 전기화학 프로그램을 통해서 순환 전압 전류법을 30 mV/S로 측정하였을 경우 400~600 nm에서 흡수 스펙트럼이 나타나는 것을 확인할 수 있었고 나머지 주사 속도에서는 스펙트럼의 변화를 확인할 수 없었다. 그 이유로써 30 mV/S로 실험을 하였을 때 작업전극인 FTO에 CdS 양자점이 흡착이 되어있는 상태에서 전위를 가해줌으로 인해 스펙트럼의 변화가 관찰된 반면 다른 주사속도에서는 흡착된 CdS양자점이 FTO에서 떨어져 나옴으로 인해서 산화 환원 피크의 변화는 나타나는 반면에 스펙트럼의 변화는 나타나지 않은 것으로 예상된다.

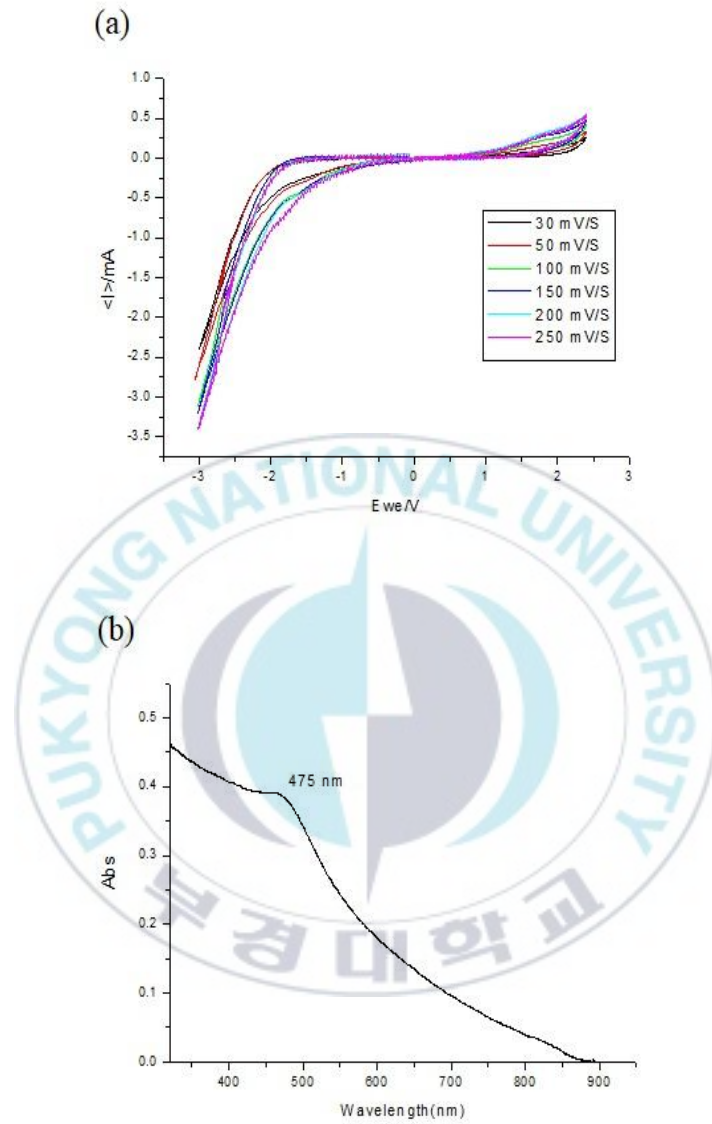


그림 16. CdS 양자점의 순환 전압 전류법 볼타모그램 (a) 과 자외선
가시 광선 분광법 흡수 스펙트럼 (b)

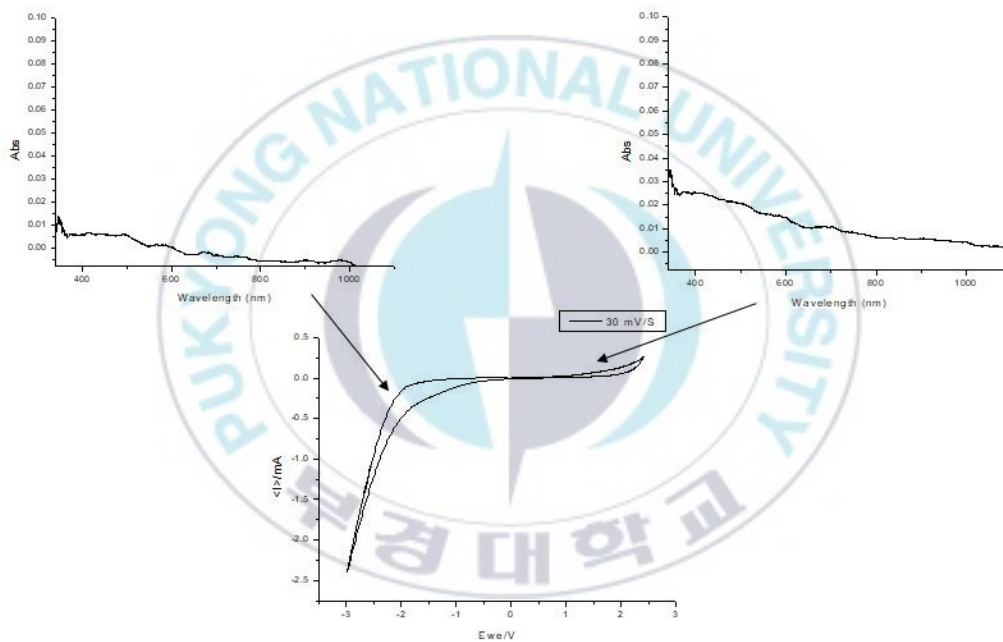


그림 17. 각각의 피크마다 나타나는 스펙트럼의 변화

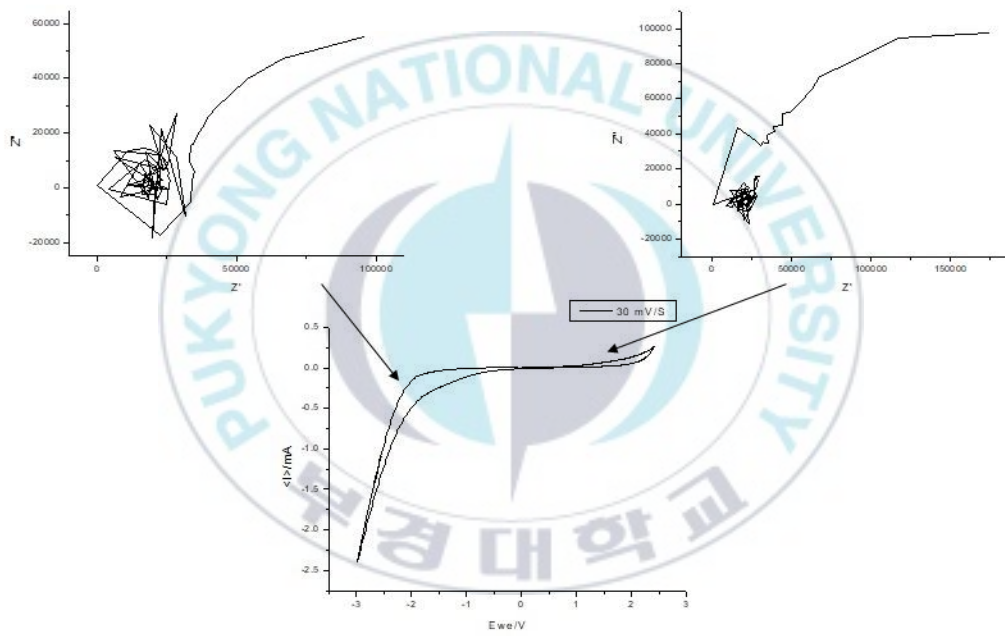


그림 18. 각각의 피크마다 나타나는 임피던스의 변화

4.3 분광전기화학 프로그램의 한계점

분광전기화학 프로그램을 통해서 얻은 데이터는 tdms 형태로 저장
이 되는데 그 데이터를 분광전기화학 프로그램 전용 분석 프로그램
에 입력을 시켜야 우리가 최종적으로 원하는 데이터를 얻을 수 있다.
(그림 19) 이 분석 프로그램을 실행한 다음 그림 상단에 위치한 file
path칸에 프로그램을 통해 저장한 데이터의 경로를 설정해 준 후, 실험
시에 설정한 amplification을 설정해주고 start버튼을 눌러주게 되면
프로그램이 실행됨과 동시에 데이터 분석이 일어나게 되고 실험한
물질에 관한 순환 전압 전류법 볼타모그램과 임피던스 데이터 그리
고 3D 모형의 임피던스가 디스플레이 되며 볼타모그램과 임피던스
데이터는 file path에서 설정한 경로로 저장이 되게 된다. 만약 저장된
파일의 크기가 클 경우에는 분석프로그램에서의 분석이 제대로 일어
나지 않게 되는데 이러한 경우에는 MATLAB을 통해서 분석을 할 수
있다.

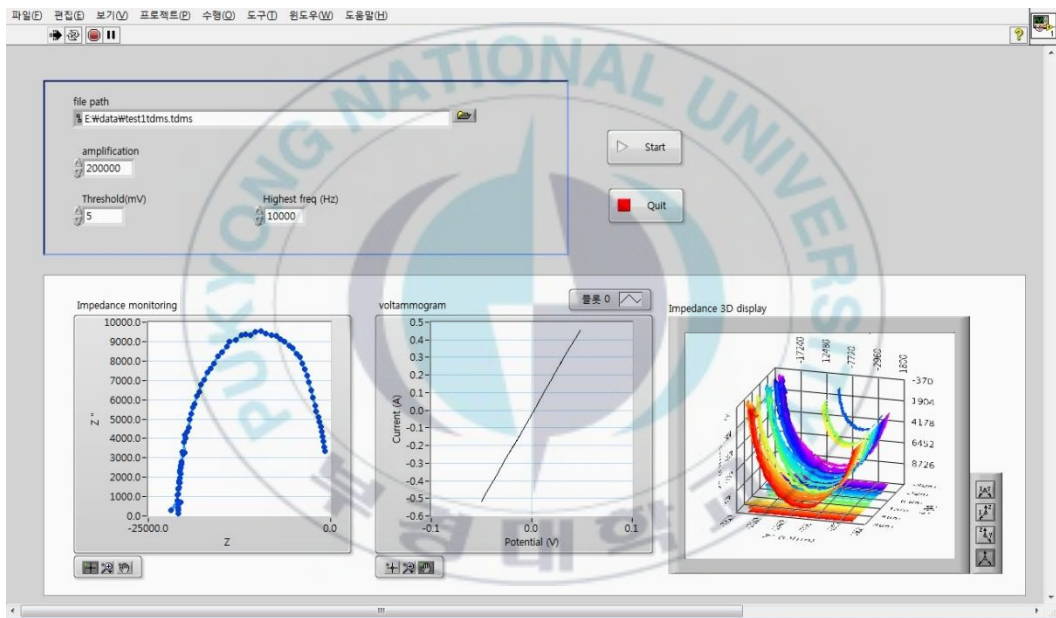


그림 19. 분광전기화학 데이터 분석 프로그램

4.4 분광전기화학 프로그램 Flow chart

그림20은 분광전기화학 프로그램에 대한 Flow chart이다. 분광전기화학 프로그램을 실행하기 위해서는 컴퓨터와 각각의 실험기구들을 먼저 연결을 한 후 실행 해야 한다. Flow chart에서 가운데를 기점으로 하였을 때 좌측에 있는 vi들은 프로그램을 실행하기 위해 필요한 파라미터를 설정하는 역할을 하며 오른쪽에 있는 vi들은 설정된 파라미터를 토대로 하여 실험을 진행하는 역할을 한다. 첫번째 라인의 주된 역할은 전류를 측정하는 역할을 하며 두번째 중간라인은 전압을, 그리고 마지막 세번째 라인을 에서는 자외선 가시분광 스펙트럼을 측정하는 역할을 한다. 프로그램을 실행하게 되면 각 라인마다 시작점에 위치한 vi를 통해서 프로그램상에서의 모든 파라미터 값을 0으로 설정하도록 한다. 그 다음부터는 진행되는 절차가 라인마다 다르게 되는데 먼저 첫번째 라인부터 보면 초기화 과정을 거치고 난 다음 출력할 신호 모드를 설정해줘야 하는데 설정할 수 있는 모드는 Standard Function, Frequency List, Arbitrary Waveform, Arbitray Sequence, Script 총 4가지의 모드가 존재한다. 그 중에 Arbitrary Waveform 모드로 설정을 하게 되면 입력되거나 생성된 배열의 데이터로 Waveform

을 형성하기 때문에 Arbitrary Waveform 모드로 설정을 해주었다. 그 다음 vi에서 신호를 어떤 식으로 가해줄 건지에 대해서 설정을 해줘야 하는데 start trigger형태로 설정을 하였다. 이처럼 설정을 하게 되면 프로그램을 시작함과 동시에 바로 신호의 입.출력이 가능하게 된다. 그 다음 vi를 통해서 sampling rate를 설정해준다. sampling rate를 설정을 하는 이유는 분광전기화학 프로그램은 stair case를 이용하여 측정이 되는 형태인데 이 stair case는 여러 개의 스텝을 통해서 형성되게 된다. 이 vi를통해서 그 스텝이 측정되는 sampling rate를 지정해준다. 이러한 과정을 거치게 되면 전류를 측정하기 위한 파라미터 값 설정은 마무리 되게 된다. 두번째 라인 역시 초기화 과정을 거치고 난 후 다음 vi에서 입력되는 신호를 연결하는 방법과 측정할 전압의 범위를 설정해주는 절차를 수행하게 되고 그 다음 vi에서는 입력되는 신호의 임피던스 저항과 같은 성질들을 설정해준 후 다음 vi에서 sampling rate를 설정해주면 두번째 라인에서의 파라미터 설정은 끝이 나게 된다. 자외선 가시광선 스펙트럼 측정하는 작업을 수행하는 마지막 라인에서는 초기화 작업을 거친 후 다음 vi를 통해서 read spectrum과 dark spectrum을 측정하게 되면 마지막 라인에서의 파라미터 설정이 끝이 나게 된다. 설정해준 파라미터를 토대로 신호가

입력이 되고 실험이 시작되게 된다. 첫번째와 두번째 라인을 통해서 실험하고자 하는 물질에 대한 전압과 전류값이 측정되고 이를 통해서 순환 전압 전류법 볼타모그램과 임피던스의 데이터를 얻을 수 있으며 마지막 라인을 통해서 물질의 자외선 가시 분광스펙트럼 데이터를 얻을 수 있으며 볼타모그램과 임피던스 데이터는 지정해준 저장경로를 통해 저장되며 스펙트럼 데이터는 지정해준 저장 경로에 데이터가 측정된 시간별로 저장되게 된다.



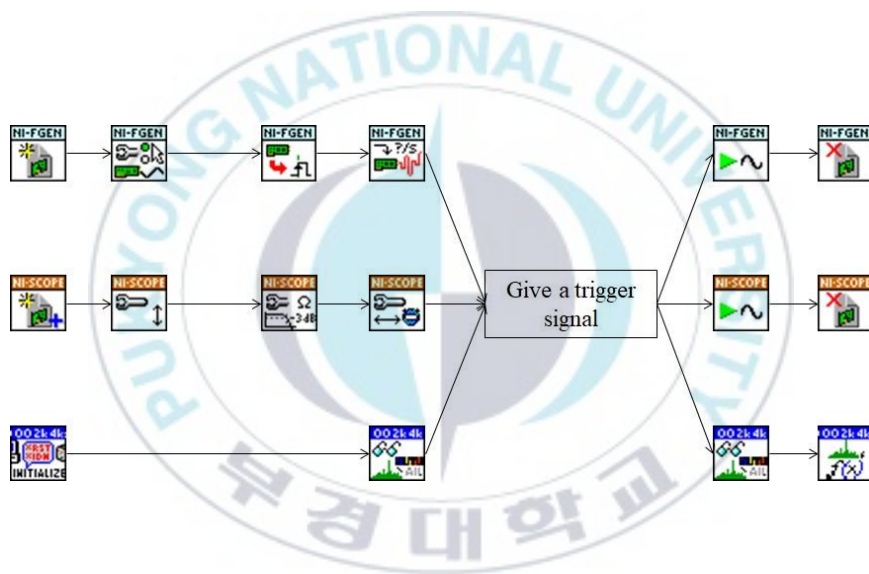


그림 20. 분광전기화학 프로그램 Flow chart

V. 결론

순환 전압 전류법과 자외선 가시 분광 흡수 스펙트럼을 동시에 측정할 수 있는 분광전기화학 프로그램에 추가적으로 임피던스까지 측정할 수 있는 새로운 프로그램을 개발하였다. 여러가지 데이터를 한번에 측정하기 위해서는 많은 시간과 시약이 소모가 되는데 이 프로그램을 개발함으로써 인해서 그러한 점을 보완할 수 있었다. 그리고 동시에 측정을 함으로써 기존에 우리가 측정할 수 없는 현상에 관해서도 파악을 할 수 있었다. 개발한 프로그램이 실제 실험에 유용히 도움이 되는지 확인해보기 위해서 전도성 고분자인 polyaniline과 CdS 양자점을 이용하여 실험을 해보았다. polyaniline의 경우 순환 전압 전류법을 통해서 작업전극인 FTO glass에 polyaniline을 합성시킨 후 그에 대한 자외선 가시 광선흡수 스펙트럼을 보통 측정하게 되는데 분광 전기화학 프로그램의 경우는 실험 도중에 측정되는 스펙트럼의 변화를 관찰 하는 것 이기 때문에 기존에 있는 기기와 프로그램을 통해 얻은 기기와의 결과가 일치 하는지에 관해서는 비교를 할 수 없었다. CdS 양자점의 경우도 역시 용액상의 자외선 가시광선 흡

수 스펙트럼을 측정 할 수 있지만 프로그램 특성상 polyaniline과 동일한 이유로 스펙트럼은 비교를 할 수 없었다. 하지만 순환 전압 전류법의 경우에는 기존에 있는 기기와 프로그램을 통해서 측정한 데이터가 서로 동일한지에 대해서 비교가 가능 하였는데 그림 20-(a)가 polyaniline을 기존에 실험실에 존재하는 기기와 개발한 프로그램을 이용하여 측정한 데이터가 서로 일치 하는지에 관해서 비교해놓은 그림이다. 그림 상에서 빨간 선으로 그려진 것이 실험실에 배치된 기기를 통해서 얻은 볼타모그램 이고 검은 선으로 그려진 것이 개발한 프로그램을 통해서 얻은 볼타모그램 이다. 각각 다른 기기를 통해서 얻은 볼타모그램이 거의 일치한다는 것을 이 그림을 통해서 알 수 있었고 그로 인해 프로그램이 올바르게 제작 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

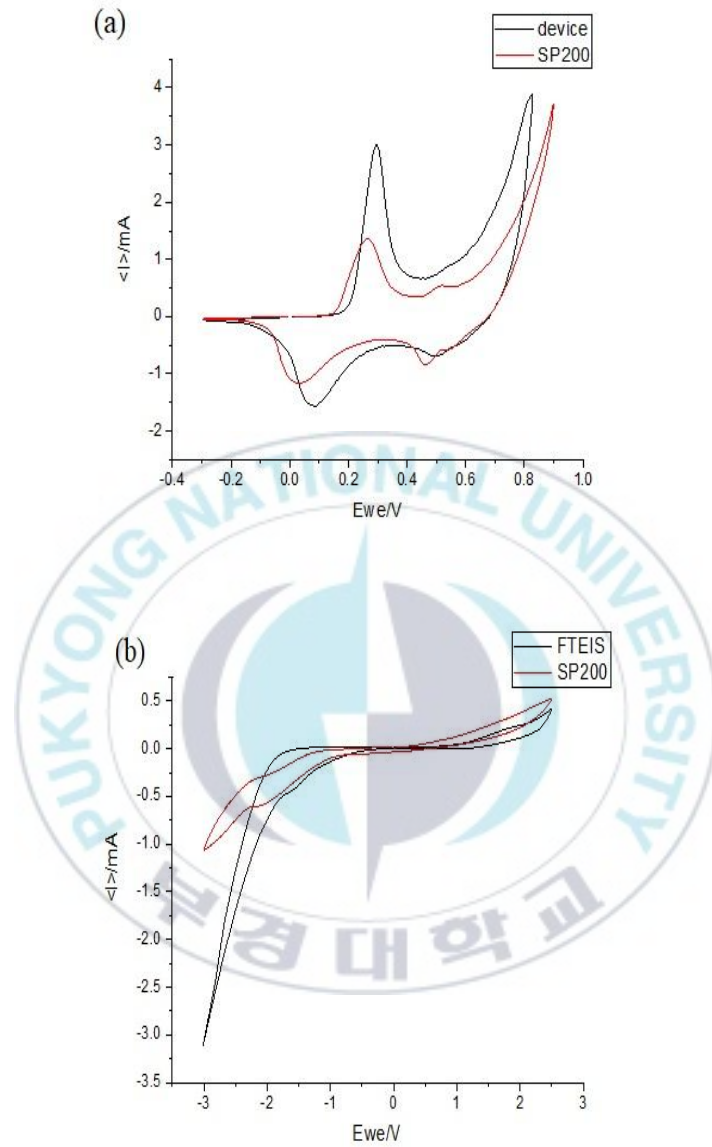


그림 21. SP200과 분광 전기화학 프로그램으로 측정된
볼타모그램 비교 (a) polyaniline (b) CdS 양자점

VI. 참고 문헌

1. Dhyani, H., Dhand, C., Malhotra, B. D. & Sen, P (2011). Polyaniline-CdS Quantum Dots Composite for Mediator Free Biosensing. **3**, 1–9 , Journal of Biosensor & Bioelectronics.
2. Darowicki, K. & Kawula, J (2004). Impedance characterization of the process of polyaniline first redox transformation after aniline electropolymerization. **49**, 4829–4839 *Electrochim. Acta*.
3. Mungkalodom, P., Paradee, N., Sirivat, A., Hormnirun, P. & Petroleum, T (2015). Synthesis of Poly (2 , 5-dimethoxyaniline) and Electrochromic Properties 3 . Results and Discussion. **18**, 669–676.
4. Technology, M. & Publishers, K. A (1999). Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. **4**, 9–10, Journal of Material science.
5. Landry, M. L., Morrell, T. E., Karagounis, T. K., Hsia, C. H. & Wang, C. Y (2014). Simple syntheses of CdSe quantum dots. **91**, 274–279, *J. Chem. Educ.*

감사의 글

짧다면 짧을 수도 있고 길다면 길수도 있는 2년이라는 시간이 지나 어느덧 벌써 석사생활을 잘 마무리 할 수 있게 되었습니다. 먼저 2년동안 저를 잘 지도해주신 장병용 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 매번 잘 못하는 모습만 보여드려서 교수님께 죄송한 마음만 들지만 그래도 교수님의 지도 덕분에 이까지 와서 무사히 졸업하게 되었습니다. 다시 한번 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 바쁘신 와중에도 저의 논문을 검토해주시고 심사해 주신 김돈 교수님과 강용철 교수님께도 감사의 인사를 드립니다. 그리고 실험실에 들어와서 지금까지 많은 도움과 격려를 해주셨던 박하빈 선배, 오성훈 선배, 박순빈 선배, 김종민 선배, 권도훈 선배님, 그리고 이명순 박사님께도 감사의 말씀을 올립니다. 2년이라는 시간 동안 같이 대학원 생활을 하면서 많은 힘이 되어주신 이석희, 김태영 등 여러 많은 대학원생들한테도 감사의 말을 전합니다. 또한 2년동안 같이 대학원 생활 하면서 정말 많은 도움이 되었던 정희석 선배님께도 감사의 인사를 드립니다. 마지막으로 걱정도 많았지만 그래도

뒤에서 묵묵히 저를 지켜봐 주시며 항상 응원을 해주셨던 저희 부모님께도 감사의 말씀을 전합니다.

