

순환볼탐모그람모의에 대한 연구

김철국, 안영철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현대과학기술의 빠른 발전은 기초과학의 성과에 토대하고있으며 과학기술분야에서의 자립성은 기초과학분야에서부터 시작됩니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

순환볼탐모그람으로부터 전극반응의 물림새, 전극반응파라미터들을 추산할수 있는것으로 하여 순환볼탐메터법은 무기화학, 유기화학, 생체화학 등 여러 부문에서 물질의 전해합성과 해석에 널리 리용되고있다.[1, 2]

최근 전기화학적연구에서 수자모의기술이 발전하고있는데 순환볼탐모그람의 모의와 해석을 위하여 Digisim, CVSIM, CVFIT와 같은 모의프로그램들이 리용되고있다.[3-6] 그러나 이와 같은 모의프로그램들은 전극반응에서 화학반응물속인 경우 혹은 확산단계가 물속인 경우로 국한되어있다.

우리는 확산 및 화학반응을 포함한 전극과정에 대한 순환볼탐모그람을 모의하고 해석할수 있는 모의체계와 프로그램을 작성하였다.

1. 전극과정에 대한 수학적모형

전극반응 $O + ne \leftrightarrow R$ 를 고찰하자.

이때 불균일전극과정[4]에는 전하이동단계와 확산단계, 화학반응단계(전하이동을 전후로 하여)가 포함되게 된다.

먼저 전극계면에서는 산화형이 전자를 받아 환원형으로 넘어가며 이때 전하이동단계에 해당하는 속도(전류밀도)와 과전압사이에는 바틀러-볼머식이 성립된다.

$$i = nFk^0 \left[C_{ox} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - C_{red} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

여기서 i 는 환원과정의 전류밀도, n 은 반응전자수, F 는 패라데이상수, α 는 이행결수, η 는 과전압, R 는 기체상수, T 는 절대온도, k^0 은 전극반응의 속도상수, C_{ox} , C_{red} 는 각각 산화형, 환원형의 농도이다.

전극계면과 용액내부사이에는 농도차로 인한 확산과정이 일어난다. 이때 확산방정식은 피크의 2법칙에 따라 다음과 같은 2계편미분방정식으로 표시된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

식 (2)의 수값해석을 위하여 다음의 계차식[4]을 리용하였다.

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = D \left(\frac{C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}}{\Delta x^2} \right) \quad (3)$$

여기서 $i=1, 2, 3, \dots$ 은 전극으로부터의 거리를, $j=1, 2, 3, \dots$ 은 시간을 의미한다.

식 (3)을 정돈하여 확산법칙의 불연속식을 얻는다.

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2}(C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}) \quad (4)$$

전기화학측정에서 매 요소점(그림 1)에서의 농도는 식 (4)에 의하여 계산할수 있는데 여기서 $t=0$ 은 실험의 초기, $x=0$ 은 전극표면에서의 값이다. 매 반응종들의 농도가 매개의 공간과 시간점들에 대하여 알려지면 총농도를 정확히 결정할수 있다.

식 (2)의 초기경계조건은 다음과 같다.

전해질용액에서 이온에 대하여 반무한선형 확산조건이 만족된다고 보고 반응개시전 용액에는 반응립자로서 산화형(O)만이 있고 환원형(R)은 없다고 하자.

그러면 식 (2)의 초기조건은

$$C_O(x, 0) = C_O^0, C_R(x, 0) = 0, \quad (5)$$

경계조건은

$$C_O(\infty, t) = C_O^0, C_R(\infty, t) = 0. \quad (6)$$

또 하나의 경계조건은 다음과 같다.[5]

$$D\left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0} = -D\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i}{nF} \text{ (피크의 1법칙)} \quad (7)$$

한편 용액내부에서는 환원형의 화학반응이 일어나는데 우리는 간단히 1차비가역반응이 일어난다고 가정하였다. 따라서 속도방정식은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k_{ch} C_{red} \quad (8)$$

여기서 k_{ch} 는 화학반응속도상수이다.

식 (8)의 제차식은 다음과 같다.

$$C_{j+1} = C_j - k_{ch}\Delta t C_j \quad (9)$$

전극계면에서의 탈흡착과정은 무시하였다.

한편 모의에서 Δt 와 Δx 는 될수록 작아야 하지만 계산시간을 고려하여 무한히 작게 할수 없다. 선행연구[4]에서는 시간점의 개수 n_t 를 임의로(보통 150개) 선정하고 그에 기초하여 시간간격 $\Delta t = T/n_t$ 를 결정하였다. T 는 총측정시간으로서 다음식에 의하여 결정된다.

$$T = |E_{시작} - E_{끝}| / v \quad (10)$$

여기서 $E_{시작}$ 은 시작포텐셜, $E_{끝}$ 은 마감포텐셜, v 는 주사속도이다.

그러나 화학반응의 속도상수가 크고 v 가 작은 경우 모의곡선은 자기의 모양을 가지지 못하고 발산하였다. 그것은 $k_{ch}\Delta t > 1$ 로 되면서 식 (5)에서 $C_j > 0$ 이므로 $C_{j+1} < 0$ 으로 되었기 때문이다. $C < 0$ 은 의미가 없으므로 $k_{ch}\Delta t \leq 1$ 이어야 한다.

따라서 우리는 $k_{ch}\Delta t > 1$ 인 경우 $\Delta t = 0.5 / k_{ch}$ 로 다시 설정($k_{ch}\Delta t = 0.5$)하여 시간점의 개수를 정하도록 하였다. Δx 는 선행연구[4]에 기초하여 다음과 같이 정하였다.

$$\Delta x = \sqrt{2D\Delta t} \quad (11)$$

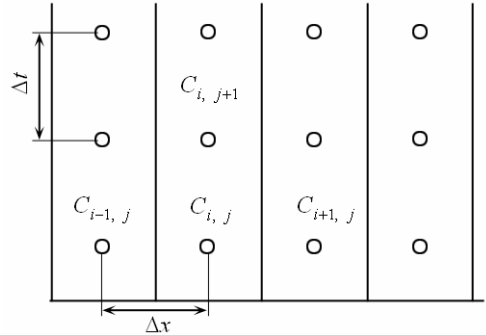


그림 1. 전극주위공간의 요소분할

2. 알고리즘작성 및 모의결과

우와 같은 수학적모형에 기초하여 작성한 프로그램의 알고리즘은 그림 2와 같다. 프로그램은 VB 6.0으로 작성하였다.

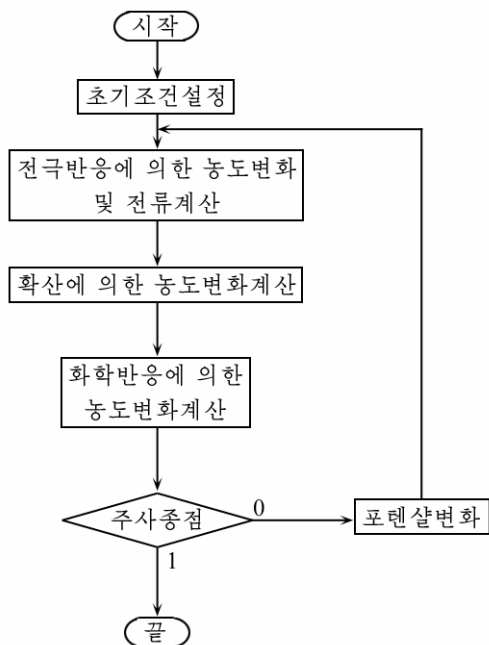


그림 2. 모의알고리즘

우리가 나타나지 않았다. 이러한 모의결과는 선행연구결과[5]와 일치한다.

화학반응속도상수 0.1s^{-1} , 비깅포텐셜 0V , 확산계수 $0.000\ 01\text{cm}^2/\text{s}$, 시작포텐셜 0.5V , 절환포텐셜 -0.5V , 주사속도 1V/s 일 때 각이한 전극반응속도상수에서 순환볼탐모그람에 대한 모의결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 전극반응속도상수가 작아짐에 따라 정방향봉우리와 역방향봉우리 사이의 포텐셜차는 커진다.

우와 같은 조건($k^0=1\text{cm/s}$)에서 화학반응속도상수를 변화시키면서 진행한 모의결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 $k_{\text{ch}}=0\text{s}^{-1}$ 일 때 정방향봉우리와 역방향봉우리의 높이는 같으며 20s^{-1} 일 때 역방향봉우리의 높이는 정방향봉우리에 비하여 현저하게 작아진다.

$k_{\text{ch}}=1\ 000\text{s}^{-1}$ 정도로 매우 클 때에는 역방향봉

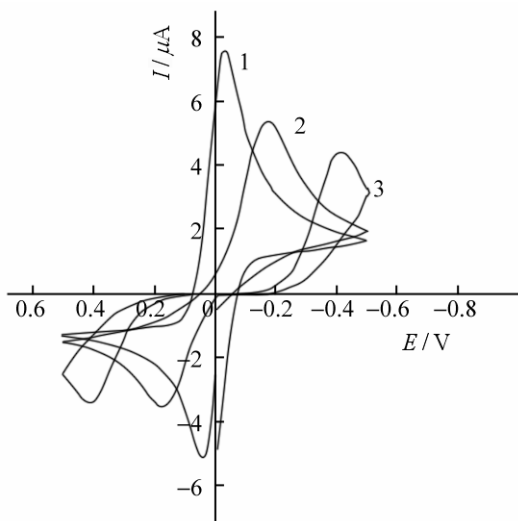


그림 3. 각이한 전극반응속도상수에서의 순환볼탐모그람

1-3은 전극반응속도상수가 각각 1, 0.01, $0.000\ 01\text{cm/s}$ 인 경우

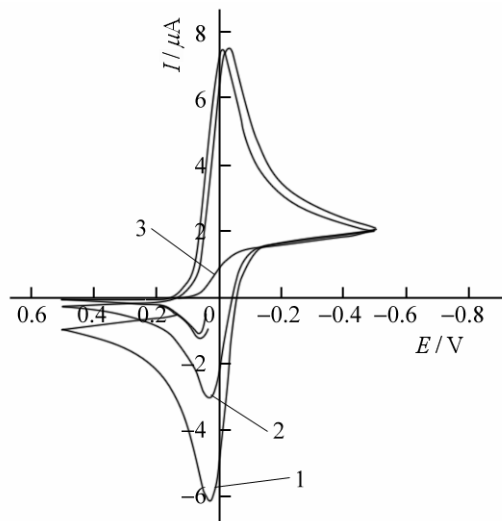


그림 4. 각이한 화학반응속도상수에서의 순환볼탐모그람

1-3은 화학반응속도상수가 각각 0, 20, $1\ 000\text{s}^{-1}$ 인 경우

맺 는 말

전극과정에 대한 수학적모형화에 기초하여 순환볼탐모그람모의알고리즘을 작성하였다. 화학반응을 동반하는 전극반응에 대한 모의에서 Δt 는 임의로 정할수 없으며 $k_{ch}\Delta t \leq 1$ 의 조건을 만족시켜야 한다.

참 고 문 헌

- [1] Lucia Leonat; UPB Sci. Bull., B 75, 3, 112, 2013.
- [2] R. S. Amin; Int. J. Electrochem. Sci., 6, 4572, 2011.
- [3] Magali Salas et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry, 43, 74, 2003.
- [4] K. David et al.; Cyclic Voltammetry, VCH Publishers, 105~114, 1993.
- [5] A. J. Bard; Electrochemical Methods, Wiley, 226~250, 2001.
- [6] Dieter Britz; Digital Simulation in Electrochemistry, Springer, 5~14, 2005.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

On the Simulation of Cyclic Voltammogram

Kim Chol Guk, An Yong Chol

The algorithm for simulation of cyclic voltammogram was built based on mathematical modeling of electrochemical reaction. In the simulation for electrochemical reaction with chemical reaction, Δt can not be defined freely and the condition of $k_{ch}\Delta t \leq 1$ must be satisfied.

Key words: cyclic voltammetry, simulation