

Fe(CN)₆³⁻의 Voltamogram 작성 및 자료해석

▣ 시약 및 기구

- 시약 : KNO₃, K₃Fe(CN)₆, Alumina powder
- 기구 : 부피플라스크(500ml 1개, 250ml 1개, 50ml 4개), 피펫(10ml 2개, 5ml 2개), 토치, 부탄가스, 전극 보존용기, cell, 사포, 기준전극(Ag-AgCl, 검정), 작업전극(Pt., 노랑), 보조전극(Pt wire, 빨강)

▣ 실험방법

A. 용액의 제조

- 0.1 M KNO₃ 500 mL 제조

$$0.1 M \times 0.500 L \times 101.1 g/mol = 5.055 g$$

- 0.1 M KNO₃를 이용하여 10 mM K₃Fe(CN)₆ 250 mL 제조

$$0.01 M \times 0.25 L \times 329.24 g/mol = 0.8231 g$$

- 10 mM K₃Fe(CN)₆ 용액을 묽혀 8 mM, 6 mM, 4 mM, 2 mM 용액을 50 mL 제조

※ 0.1 M KNO₃용액으로 K₃Fe(CN)₆을 순차적으로 희석한다.

B. 프로그램 설정

1. MA16 프로그램 실행
2. 변수 입력 후, Channal 01 선택

| Cyclic Voltammetry | | CV |
|--------------------|-------|----------|
| Quiet time : | 10 | (sec) |
| Initial E : | 600 | (mV) |
| Vertex 1 : | -200 | (mV) |
| Vertex 2 : | -200 | (mV) |
| Final E : | 600 | (mV) |
| Scan : | 20 | (mV/sec) |
| Number of Cycle : | 1 | |
| Current Range : | 100μA | |

실험을 하면서, 현재 current range에 측정 가용범위 초과 시, current range를 1mA로 설정

C. CV 준비

※ 실험하기 전에 모든 전극은 증류수로 여러 번 세척 후, 사용할 농도의 시약으로 한번 더 세척 후 사용

※ 작업전극은 실험 전에 Alumina 파우더를 이용하여 표면을 매끄럽게 갈아준 뒤 증류수로 여러 번 세척한다. (Alumina를 사포에 소량 뿌린 뒤 소량의 증류수를 뿌린다. 한 방향으로 8자를 그려가

며 작업전극의 끝부분을 매끄럽게 갈아준다. 실험하는 동안 한 번만 sonication 시켜주면 된다.)

1. 20ml 바이알을 증류수에 씻어 말려놓는다.

2. 바이알에 reference electrode가 꽂혀있던 뚜껑(구멍 3개 뚫려있음)을 끼운다.

설치 : 보조전극 → 기준전극 → 작업전극

분해 : 작업전극 → 기준전극 → 보조전극

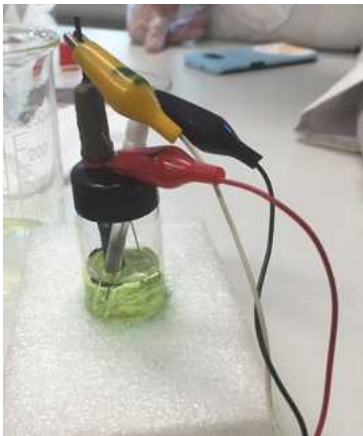
3. counter electrode (Pt)를 불에 달구어 파란 불꽃을 보일 때까지 가열.

-> 불순물 제거. {최초 불순물 제거를 하고, 이후 실험에서는 증류수로만 행군다}

4. counter electrode를 바이알의 작은 구멍에 넣고, counter electrode의 집게로 집는다.

5. reference electrode를 증류수로 행군 후, chem tissue로 표면에 묻은 물을 제거 후, reference electrode 집게에 꽂는다.

6. Working electrode를 증류수로 행군 후 chem tissue로 말린 후, working 집게에 꽂은 후 장치한다.



Working electrode

(작업전극, 노랑집게) : Pt

Reference electrode

(기준전극, 검은집게) : Ag/AgCl

Counter electrode

(보조전극, 빨강집게) : Pt wire

W

R

C

(장치하게 될 경우, 좌측과 비슷한 모습을 가지나, 구멍뚫린 바이알 뚜껑을 사용하므로 가지런히 정렬이 가능하다. 이때 주의점은 위의 집게가 서로 만나서 쇼트를 일으키지 않아야 하고, working electrode 밑바닥에 공기방울이 있어서는 안된다. 되도록 reference와 working이 가까이 있도록 하고, 어지간하면 서로 수직이 되도록 두자. 용액은 바이알의 절반이상 채워 넣도록. 전극은 바이알 뚜껑에 걸리기 때문에 바닥에 닿을 일이 없으나, 닿지 않도록 주의)

D. CV 측정.

1. $K_3Fe(CN)_6$ 용액의 농도 변화에 따른 CV 측정

1) 낮은 농도인 2 mM부터 시작하여, 점진적으로 높은 농도로 측정(Scan rate 20 mV/s으로 고정)
(2 mM, 4 mM, 6 mM, 8 mM, 10 mM)

2. Scan rate 변화에 따른 CV 측정

1) 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ 용액을 scan rate를 바꿔가면서 측정

(20 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 125 mV/s, 150 mV/s, 175 mV/s, 200 mV/s)

2) 데이터는 그때그때 바로 txt파일로 저장

3. 용액의 교체시, 꼭 Pt를 계속 구울 필요는 없으며 최초 1회만 굽도록 한다.

4. 용액의 교체시, 전극을 증류수로 행군 후 물기를 닦아준다.

(chem tissue를 사용하여 먼지가 남지 않도록)

E. 데이터의 처리.

Cyclic Voltammetry 분석 프로그램이 있다면 그 프로그램을 사용 권장

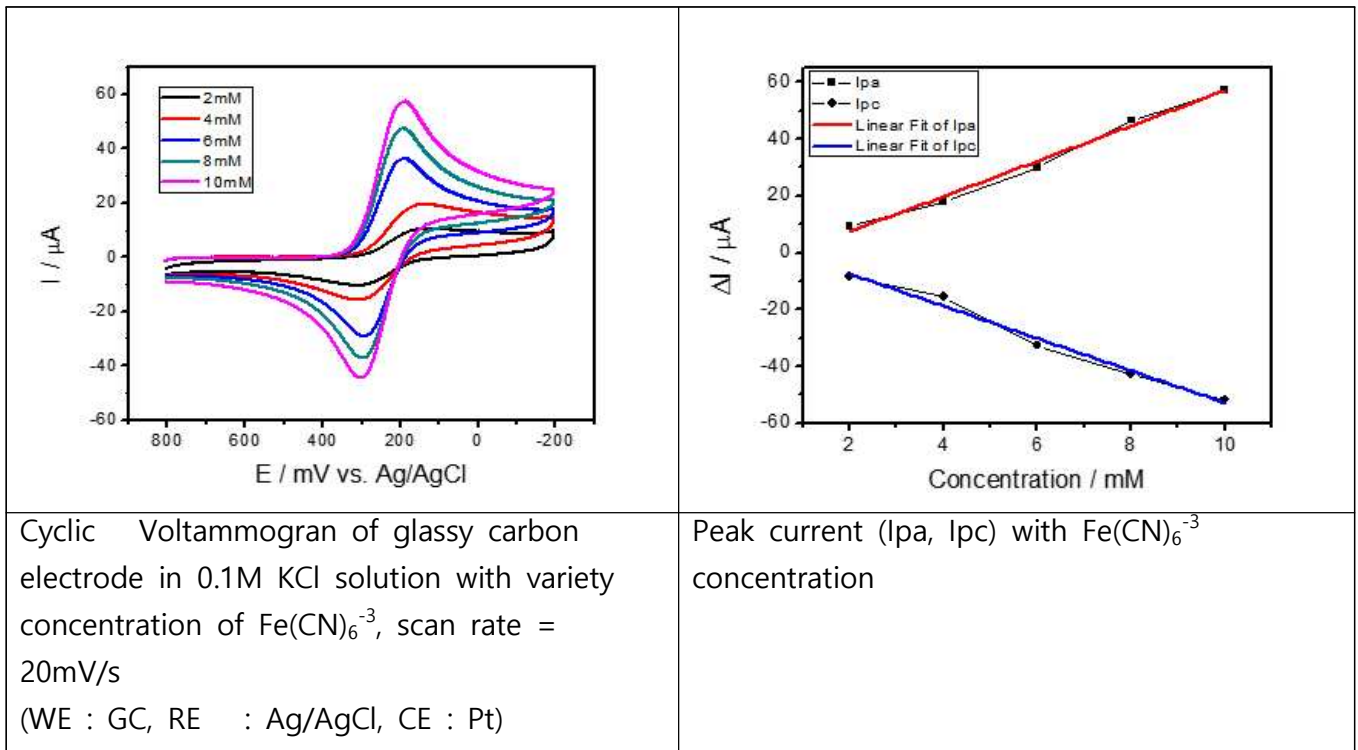
만약 분석프로그램이 없다면 오리진을 통하여 데이터를 불러온 후, 다음과 같이 선을 그어 그래프와 교점의 관계를 파악한 후, 그 점에서의 좌표를 읽어 분석하도록 함.

※ KNO_3 의 역할 (전류가 안정하게 공급되도록 한다)

이번 실험인 CV에서는 반응물들에 의해서 전류를 흘려주는 것이 아니다. 다시 말해서, 이 실험에서의 반응물들이 하는 일은 확산에 의한 산화 환원 반응인 것이다. 그렇다면 전류를 흘려주는 이는 누구인가? 그것이 바로 KNO_3 의 역할로 이를 Background Electrolyte(바탕 전해질)이라고 한다. Background Electrolyte는 반응물들의 migration을 방지하며 단지 농도의 기울기에 의한 물질의 이전만을 일어나게 하는 것이다.

■ 실험결과

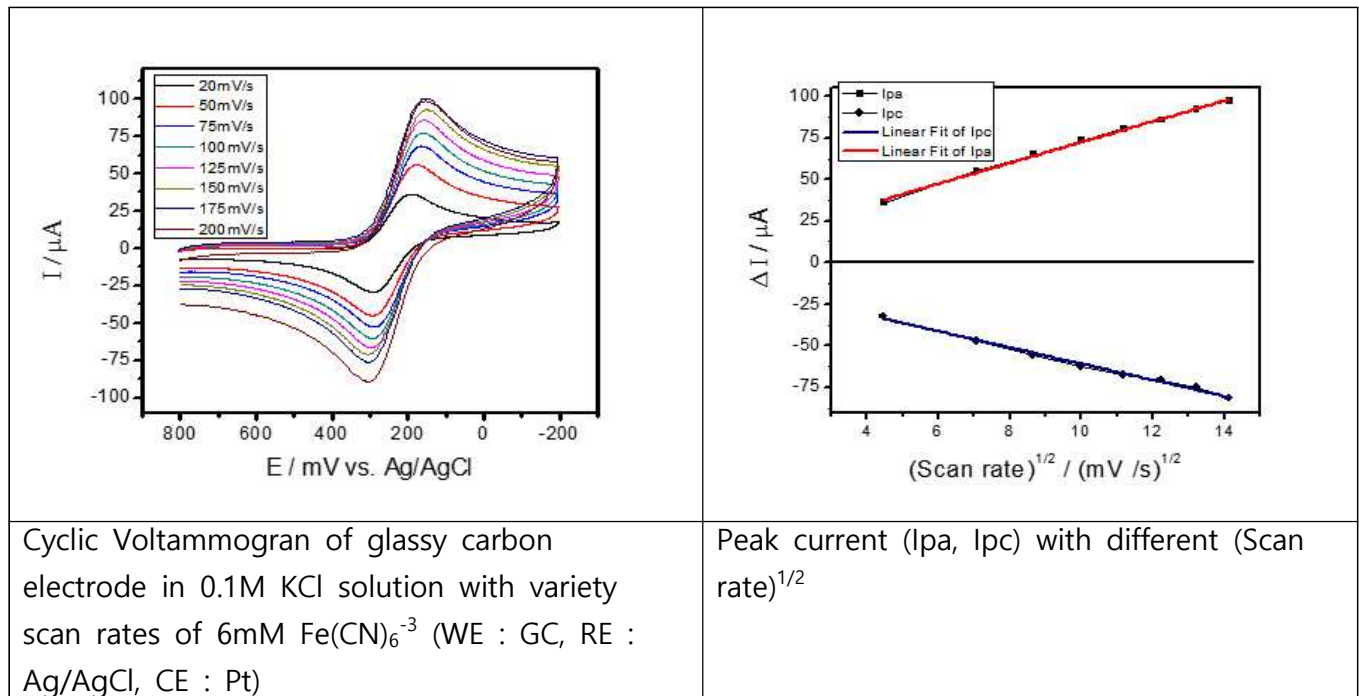
1. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 농도에 따른 Voltammogram & Peak current 변화



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ 의 농도가 증가함에 따라 I_{pa} , I_{pc} 값이 증가함이 보였다. 각각의 데이터를 표로 정리하면 다음과 같다.

| Equation | $y = a + bx$ | | |
|---------------|--------------|----------|----------------|
| Adj. R-Square | 0.98651 | 0.97958 | |
| | | Value | Standard Error |
| I_{pa} | Intercept | -5.00806 | 2.40439 |
| I_{pa} | Slope | 6.20898 | 0.36247 |
| I_{pc} | Intercept | 3.90318 | 2.71222 |
| I_{pc} | Slope | -5.6782 | 0.40888 |

2. Scan rate에 따른 Voltammogram & Peak current 변화



| Equation | y = a + b*x | | |
|-----------------|-------------|-----------|----------------|
| Adj. R-Square | 0.99318 | 0.99719 | |
| | | Value | Standard Error |
| I _{pc} | Intercept | -12.04481 | 1.61541 |
| I _{pc} | Slope | -4.87874 | 0.15273 |
| I _{pa} | Intercept | 9.98804 | 1.32321 |
| I _{pa} | Slope | 6.23591 | 0.1251 |

3. Randles-Sevcik equation

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}}$$

I_p = current maximum in amps

n : 전자의 수 (usually 1)

A : 전극표면적(cm²) (정확히 모르므로 0.25cm²이라 하자)

C : 농도(mol/cm³)

D : 확산계수(cm²/s)

ν : 주사속도scan rate(mv/s)