

18-crown-6을 포함하는 poly(3-methylthiophene) 전도성 고분자 막전극에 의한 Ag(I)의 벗김 전압 - 전류법적 정량에 관한 연구

이인종¹ · 손정인 · 김국진
한림대학교 자연대학 화학과
(1994. 3. 24. 접수)

A study on Stripping Voltammetric Determination of Ag(I) by Poly(3-methylthiophene) Conducting Polymer Film Electrode Containing 18-crown-6

Ihn Chong Lee¹, Jeong-In Sohn, Kuk Gin Kim

Department of Chemistry, Hallym University, Chunchon 200-702, Korea

(Received Mar. 24, 1994)

요약 : Poly(3-methylthiophene) 전도성 막전극을 이용해서 벗김 전압-전류법으로 Ag의 분석 가능성을 연구하였다. 막전극 표면에 존재하는 18-crown-6은 수용액에서 Ag(I)을 착화에 의해서 흡수하고 이 Ag(I)은 제한된 전위 범위의 순환 전압-전류법에 의해서 막전극 속으로 이동하여 유리질 탄소전극에서 산화-환원된다. 따라서 막전극은 Ag(I)의 침투를 용이하게 하기 위해서 적당한 두께의 다공성으로 제조되어야 한다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 수용액에서 5.0×10^{-6} M의 Ag(I)을 검출할 수 있었다.

Abstract : Using poly(3-methylthiophene) conducting polymer film electrodes, feasibility for Ag determination by stripping voltammetry has been studied. Ag ions accumulated by complexation with 18-crown-6, which are existing on the surface of the polymer film electrode, migrate inside of polymer film through potential scanning within limited potential range, and then are reduced and oxidized on the glassy carbon substrate. Therefore, the polymer film must have proper thickness and high porosity for easy penetration of Ag ions. On the basis of these experimental results, 5.0×10^{-6} M Ag(I) in aqueous solution could be determined.

Key words : Poly(3-methylthiophene) conducting polymer film, stripping voltammetry, Ag(I) analysis, 18-crown-6

1. 서 론

Polypyrrole, polyaniline, 그리고 polythiophene과 같은 전도성 고분자는 고분자 전지, 센서, 전자 변색장 치 및 변성전극으로 사용되기 때문에 관심의 대상이

되고 있다.¹⁻³ 이들 고분자의 특징인 음이온의 doping 과 undoping은 고분자 재질 자체의 전도도를 결정하는 현상으로, 음이온의 doping은 고분자의 전도도를 증가시켜서 전도성 물질로, undoping은 전도도를 감소시켜 부도체로 변화시키는 역할을 하고 있다. 이러

전도도의 변화를 이용해서 전기적으로 비활성인 음이온의 농도를 결정한 흐름주입분석법이 발표된 바 있고^{4,5}, 수소화 효소반응에서 보조기질로 작용하며 생체에 널리 분포되어 있는 dihydronicotinamide adenine dinucleotide(NADH)의 농도가 polythiophene을 검출기로 한 흐름주입법과 전류법을 결합시킨 분석법으로 결정된 바 있다.⁶ 뿐만 아니라 polythiophene 전도성고분자를 이용한 산화와 환원반응을 주는 여러 가지 유기물질의 분석에 관한 연구도 발표된 바 있으며⁷ polypyrrole 전극과 이의 변성전극을 사용하여 벅김전압-전류법을 통한 은, 구리, 수은을 정량하는 연구결과가 발표된 바 있다.⁸⁻¹⁰

본 연구에서는 전도성 고분자를 분석에 이용할 수 있는 가능성을 알아보기 위한 목적으로 비교적 전도도가 좋으며 안정한 poly(3-methylthiophene) 고분자막전극에 부분적으로 crown ether의 일종인 18-crown-6을 고정화시킨 후 순환 전압-전류법에 의한 Ag의 벅김 분석법의 가능성을 타진하였다.

2. 실험

2. 1. 시약

Acetonitrile, tetrabutylammonium tetrafluoroborate((Bu)₄NBF₄), AgNO₃, 3-methylthiophene, tetraethylammonium hydroxide((Et)₄NOH), 18-crown-6(18C6)는 모두 Aldrich사 제품이었으며 용매 acetonitrile은 HPLC급이었고 재증류수를 사용하였다.

2. 2. 기기

Bioanalytical system사의 CV-27 voltammograph와 DMS사의 magnetic stirrer (Model DS-201 M)을 사용하였다.

2. 3. 전도성 고분자의 합성

Ag-AgCl 기준전극(BAS Model MF 2020)과 백금판 보조전극, 그리고 유리질탄소 작업전극(BAS Model MF 2020)으로 이루어진 단조셀을 사용하여 poly(3-methylthiophene)전도성 고분자를 만들었는데, 이때 합성용매 acetonitrile에서의 단위체 3-methylthiophene과 지지전해질 (Bu)₄NBF₄의 농도는 각각 0.5 M과 0.05 M이었으며 합성에 사용된 전위는 Ag-AgCl 기

준전극에 대하여 1.7 V였다. 고분자가 합성되는 작업전극 유리질탄소 전극은 BAS 연마액을 이용하여 연마하였다. 고분자막의 두께는 합성에 소모된 전하의 양으로 조절하였다. 합성된 고분자막전극은 Ag-AgCl 기준전극에 대하여 -0.2 V의 전위를 걸어 환원시키고 재증류수로 철저히 씻어 낸 후 실험에 사용하였다. 18C6가 포함된 고분자 막전극을 만들 때는 고분자막 합성 용액에 일정량의 18C6을 용해시킨 후 위에 서술한 방법으로 18C6가 포함된 고분자막 전극을 합성하였다.

2. 4. 분석방법

위에서 언급된 방법으로 만들어진 고분자막 전극을 일정량의 AgNO₃을 녹여서 만든 Ag 용액에서 5분간 방치하여 18C6와 Ag 이온간의 착화에 의해 고분자막 전극의 표면에서의 Ag 이온의 농도를 증가시켰다. Ag 용액은 자석젓개를 사용하여 교반시켰고 자석젓개의 회전속도는 500rpm으로 고정하였다. 이 전극을 0.02 M의 지지전해질 (Et)₄NClO₄ 용액에서 Ag-AgCl 기준전극에 대하여 -0.5 V에서 +0.6 V까지 주사속도를 50 mV/sec로 하여 10회 순환 전압-전류 그림을 그린 후 -0.5 V에서 5분간 Ag 이온을 전기분해시켰다. 이 전극으로 잇달아 +0.4 V까지 전압-전류 그림을 그렸는데, 이때의 주사속도는 50 mV/sec였다. 이러한 과정을 한 개의 고분자막 전극에 대하여 최소한 5 차례 연속적으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

전도성 고분자의 구조와 성질은 고분자를 만드는 조건, 즉 용매, 단위체와 지지 전해질의 농도, 온도, 셀의 기하학적 배열, 전극의 성질, 고분자를 만드는 전압에 의해서 결정된다.¹¹ 따라서 재현성 있는 고분자 막전극을 만들기 위해서 기하학적인 배열을 일정한 상태로 유지시켰다. 이 연구는 막전극 표면에 착화되어 있는 Ag 이온을 고분자막 속으로 침투시켜 유리질 탄소전극에서 Ag 이온을 환원시킨 후 잇따른 순환 전압-전류법으로 Ag를 산화시켰을 때 그 산화전류의 크기를 분석에 이용하려는 시도이므로 가능한 한 Ag 이온의 침투를 용이하게 하기 위해서 유리질 탄소전극에 붙어 있는 전도성 고분자는 다공성이 되도록 하였다. 이러한 전도성 고분자막을 만들려면 막전극의 제조 조건 중의 하나인 단위체의 농도를 0.5 M~1.0 M로 하는 것

이 효과적이므로¹² 3-methylthiophene의 농도를 0.5 M로 하여 고분자막 전극을 전기화학적으로 합성하였다.

18C6가 포함된 막전극을 제조하기 위해서 0.5 M의 단위체가 포함된 합성 용매에 18C6의 농도가 0.04 M 되게 한 후 작업전극의 전위를 1.7 V로 하면 고분자막이 합성되지 않았는데, 이것은 유리질 탄소작업전극에서 고분자합성의 시발점이 되는 핵의 생성이 억제된다는 뜻으로 아마도 18C6가 우선적으로 유리질 탄소작업전극에 흡착되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 18C6가 포함된 고분자 막전극을 제조하기 위해서 우선 18C6가 없는 합성 용매에서 70 mC/cm^2 가 되도록 전도성 고분자를 키운 후 18C6가 포함된 합성 용매에서 210 mC/cm^2 가 될 때까지 고분자막을 키웠다. Polypyrrole의 경우 합성 용매에 거대분자를 혼합하면 고분자막에 포함된다는 사실이 밝혀진 바 있다.¹³ Polythiophene에서는 전기화학반응에 참여하지 않은 큰 비이온성 분자가 전도성 고분자에 포함된다는 연구결과는 발표된 바 없으나, 본 실험에서는 18C6가 poly(3-methylthiophene) 고분자막에 포함된다는 사실을 확인할 수 있었는데, 그 이유는 다음에 서술할 것이다.

Fig. 1은 Ag의대표적인전압-전류 그림이다. 이 전압-전류 그림에서 Ag-AgCl 기준전극에 대하여 0.1 V에서 봉우리가 보이는데, 이것은 Ag 금속이 Ag 이온으로 산화되는 봉우리에 해당된다. 한 막전극을 가지고 같은 농도의 Ag 용액에 대해서 연속 반복 실험한 결과를 나타내는 Fig. 1의 1~5까지에서의 특징은 봉우리의 반폭치가 비교적 크며 봉우리를 보인 후 비교적 높은 플레토를 보여 준다는 사실이다. 봉우리의 반폭치가 크다는 것은 Ag 금속이 Ag 이온이 되는데 따른 반응속도론적인 이유 때문이 아니라 막전극내에서 Ag 금속의 분포 때문에 그러한 것으로 생각된다. 0.1 V에서 봉우리를 지난 후 계속되는 높은 플레토 역시 고분자막 전극의 전 범위에 걸쳐서 존재하는 Ag 금속의 분포와 전위의 증가에 따른 고분자의 전도성의 증가에 의한 것으로 생각된다. Poly(3-methylthiophene) 고분자전극은 doping에 의하여 전도체가 되는데, doping은 Ag-AgCl 기준전극에 대하여 약 0.2 V 이상에서 서서히 일어나며 그 이하에서는 undoping된 상태에서 부도체가 된다.

따라서 Ag 금속이 Ag 이온으로 산화되는 전위인 0.1 V는 고분자 막전극이 부도체로 존재하는 범위에 속한다. 그러므로 여기서 일어나는 Ag의 산화-환원 전극

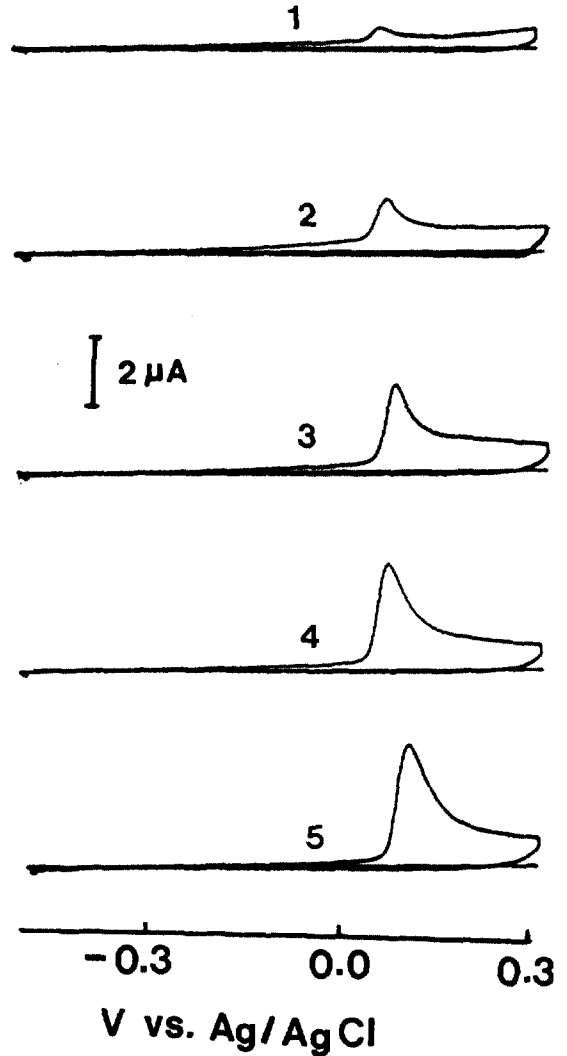


Fig. 1. Cyclic voltammograms of poly(3-methylthiophene) film electrode containing 18-crown-6 in 0.02 M $(\text{Et})_4\text{NClO}_4$ after Ag deposition. 1-5 : number of Ag analysis with the same electrode, concentration of Ag(I) : 1.6×10^{-5} M.

반응은 전도성 고분자의 전도도의 증가에 의해서 일어나는 고분자 속에서의 전극반응이 아니라 다공성 막전극 속으로 침투해 들어가 환원된 Ag 금속이 유리질 탄소전극과 고분자 경계에서 일어나는 전기화학반응인 것이다. 만일 Ag가 전도성 고분자 속에서 산화-환원 반응을 일으킨다면 Polypyrrole에서처럼 매우 반폭치가 적은 봉우리가 얻어질 것이다.⁹

Ag 용액에서 처리된 막전극 표면에 존재하는 Ag 이온을 환원-산화시키기 위해서 이 이온들을 막전극 속으로 침투해 들어가게 해야 한다. 만일 18C6에 약하게 붙어 있는 Ag 이온을 그대로 방치한다면 Ag 이온이 막전극 속으로 침투되는 확산속도는 매우 느릴 것이다. 따라서 효율적인 분석을 위해서는 짧은 시간내에 이들 이온이 막전극 속으로 침투되도록 해야 할 것이다. 전도성 고분자를 전해질 용액에서 일정 전위 범위내에서 연속 주사하면 전해질 구성이온들이 점차적으로 막전극 속으로 침투해 들어간다는 사실이 밝혀진 바 있다.¹⁴ 따라서 효과적인 Ag 이온의 침투를 위해서 본 연구에서 사용한 방법은 $-0.5\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$ 범위에서 10회 연속 반복된 전압-전류 주사법이다. 순환 전압-전류 주사범위를 $-0.5\text{ V} \sim 1.0\text{ V}$ 로 한 경우 막전극의 두께의 따라서 그 정도는 달라진다 하더라도 봉우리의 높이를 반복된 실험횟수에 대해서 도시한 Fig. 2와 같은 그림에서 직선성은 처음 2~3회에 끝나게 되고 그 이상의 반복된 실험에서 더 이상의 봉우리 높이의 증가를 발견할 수 없었다. 이러한 사실은 2~3회 이상의 반복된 실험에서 더 이상 Ag 이온이 막전극 속으로 침투해 들어갈 수 없다는 사실을 나타내는 것으로 $-0.5\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$ 로부터 $-0.5\text{ V} \sim 1.0\text{ V}$ 로 주사범위의 확대는 Ag 이온

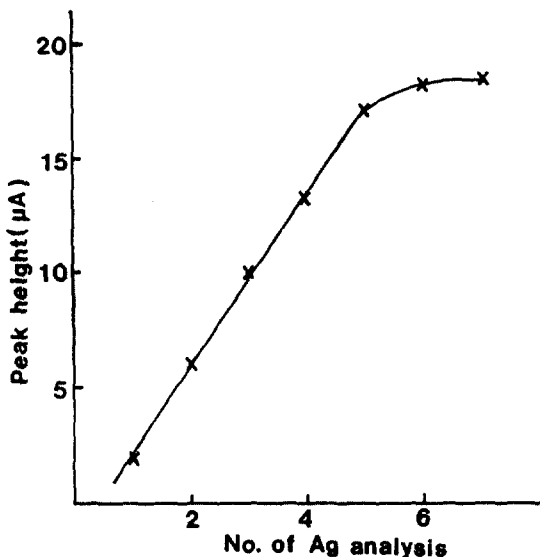


Fig. 2. Peak height on number of Ag analysis with the same electrode. concentration of Ag(I) : $1.6 \times 10^{-5}\text{ M}$.

뿐만 아니라 지지전해질 이온이 전도성 막전극 내부로 침투하여 일찌감치 막전극의 이온포용 능력을 채우기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 주사범위를 $-0.5\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$ 로 하였다. Ag 이온의 막전극 속으로의 침투는 착물상태가 아니라 착물되지 않은 Ag 이온상태라고 생각되는데, 그 이유는 18C6-Ag 이온 착물의 물 속에서의 안정도상수 $\log K$ 가 1.60¹⁵ 로서 매우 작기 때문이다.

Fig. 2는 한 개의 막전극을 가지고 연속적으로 반복된 실험에서 5회까지는 전압-전류 그림에서의 봉우리 높이가 분석 횟수에 대해서 직선의 관계를 가지고 증가하고 있음을 보여 주고 있는데, 그 이상의 횟수에서 직선성을 벗어나는 이유로는 반복된 실험을 통하여 막전극 표면에 존재하는 18C6 농도의 감소와 막전극이 지지전해질과 Ag 이온으로 포화되어 더 이상의 Ag 이온의 막전극 속으로 침투가 불가능하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 사실은 순환 전압-전류 그림의 횟수가 증가하면 막전극 속으로 침투되는 지지전해질의 양이 감소하여 결국은 더 이상의 지지전해질의 침투가 없다는¹⁴ 사실로서 확인된다.

환원전위의 크기가 전압-전류 그림에서의 봉우리 높이와의 관계를 알아보기 위해서 -0.9 V 에서 5분간 Ag 이온을 전기분해시켰을 때와 -0.5 V 에서 5분간 Ag 이온을 전기분해시켰을 때의 봉우리 높이를 비교했을 때 별 차이가 없었다. 그러나 전기분해시간은 봉우리 높이에 영향을 미쳐서 20분간 전기분해시켰을 때가 5분간 전기분해시켰을 때보다 약 1.3배의 봉우리 높이를 보여 주었다.

막전극을 전기화학적으로 합성할 때 18C6을 단위체가 포함된 합성용매에 넣으면 막전극에 포함되는가에 대한 의문은 18C6 없이 단위체만 가지고 합성한 막전극과 18C6를 포함하는 합성용매에서 합성한 막전극의 행동을 관찰하면 풀리게 된다. 18C6 없이 막전극을 합성해서 같은 실험을 반복한 경우 Fig. 2와 같은 그림에서 2회 이상에서는 직선성을 관찰할 수 없었을 뿐만 아니라 2회 이상의 실험에서는 Fig. 3-a처럼 여러 개의 봉우리가 실험 횟수에 따라 겹쳐서 나타나는 현상을 발견할 수 있다. 이러한 현상은 막전극 속으로 침투하고 있는 Ag 이온의 행동을 나타내 주는 것으로 Ag 이온은 실험 횟수에 따라 파동형태로 막전극 속으로 침투하는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 그러나 18C6를 포함시켜 막전극을 합성한 경우 실험 횟수에 따라 여러

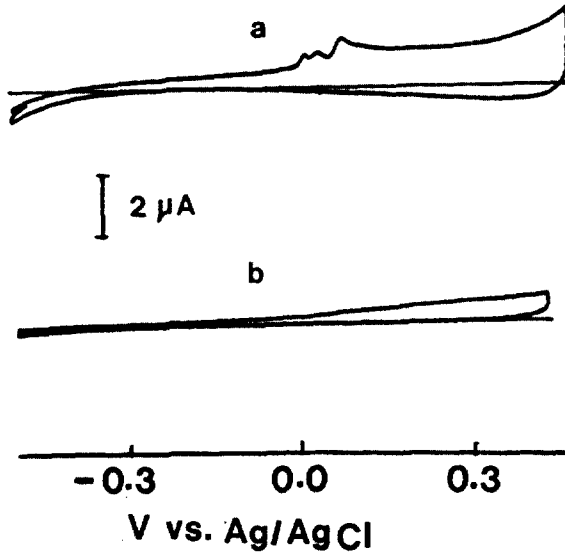


Fig. 3. Typical cyclic voltammograms of poly(3-methylthiophene) film electrode. a: without 18-crown-6, b: thin polymer film (100 mC/cm^2), concentration of Ag(I) : $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$.

개의 봉우리가 발견되지 않았다. 이것에 대한 이유는 현재로서는 명확치 않으나 막전극에서 비교적 표면에 존재하는 18C6가 Ag 이온의 침투를 어느 정도 용이하게 하기 때문인 것으로 생각된다.

위에서 언급한 것처럼 Fig. 1의 전압-전류 그림의 특징이 Ag 이온의 막전극 속으로의 침투에 의한 것이라고 생각한다면 고분자막의 두께가 증가할수록 Ag 이온의 침투는 어려워질 것이고 비교적 넓은 범위에 Ag 이온이 퍼져 있을 것이므로 전압-전류 그림에서의 봉우리의 높이는 상대적으로 감소할 것이다. 이러한 사실은 Fig. 4에서 확인된다. Fig. 4는 주어진 조건에서 고분자막의 두께에 따른 봉우리의 높이를 나타내는 그림으로 고분자막을 만드는 최적 조건은 $180 \text{ mC/cm}^2 \sim 220 \text{ mC/cm}^2$ 일 경우이다. 110 mC/cm^2 보다 낮은 값으로 막전극을 만들 경우 Fig. 3-b와 같은 전압-전류 그림이 얻어진다. 이 그림의 특징은 Ag 금속이 산화되는 0.1 V 이상의 전압-전류 그림에서는 높은 플랫폼을 보여 준다는 데 있다. Fig. 3-b의 형태는 Ag 이온의 막전극 속으로 침투가 확산에 의함을 보여 준다. 고분자막의 두께가 감소하면 doping과 undoping 전하는 작용 수반에 없다. 이런 경우 고분자 막전극 속에서의 이온들의 움직임에 대한 이동(migration)의 기여도는

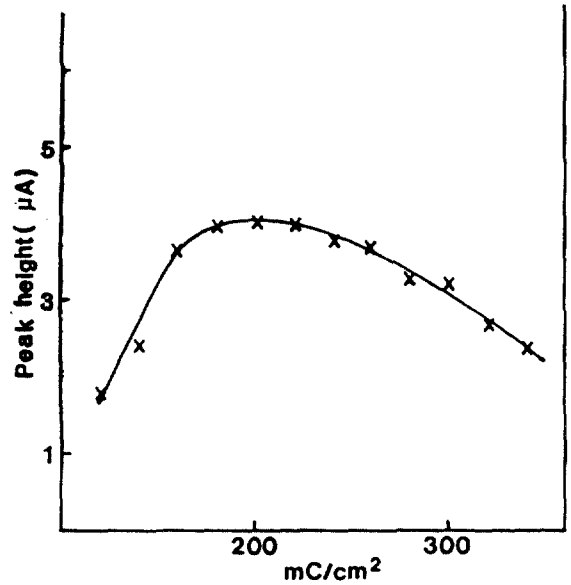


Fig. 4. Peak height on charge consumed polymer film synthesis (film thickness), concentration of Ag(I) : $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$.

비교적 적어지는 대신 확산의 기여도는 증가한다고 생각된다.

같은 조건으로 막전극을 만들어서 같은 방법으로 5회 이상 연속 실험하여 얻은 전압-전류 그림에서의 봉우리 높이를 실험 횟수에 대해 Fig. 2와 같이 도시했을 때 직선의 기울기가 각각 다르게 나왔는데, 이것은 고분자막의 형태의 차이에 기인하는 것으로 재현성 있는 고분자 막전극 합성의 어려움을 나타내는 것이다. 그러나 각 막전극을 가지고 실험하여 Fig. 2와 같은 그림을 그렸을 때 최소한 5회까지는 직선성을 확보할 수 있었다. 이러한 직선성을 이용하여 다음과 같은 방법을 통해 미지 시료용액에 함유된 Ag 이온의 농도를 결정할 수 있는 방법을 제시할 수 있었다. 우선 $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ Ag 이온용액 20ml를 취하여 분석방법에서 언급한 바와 같은 방법으로 실험을 수행하여 전압-전류 그림의 봉우리 높이를 구하고 잇따라 같은 농도의 새로운 Ag 이온용액 20ml를 취하여 동일한 고분자전극으로 같은 조건에서 실험하여 봉우리 높이를 얻었다. 다음 이 전극을 가지고 $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ Ag 이온용액 20ml를 만들어 같은 실험방법을 통하여 봉우리 높이를 얻은 후 이 고분자전극에 적용된 Ag 이온용액의 농도에 대해 이 3개의 봉우리 높이를 도시했을 때 이 3개 점은 일직선상에

놓였다. 또 다른 전극을 만들어 1.6×10^{-5} M Ag 이온 용액 20 ml를 취하여 위와 같은 방법으로 2회 실험하여 봉우리 높이를 얻고 6.0×10^{-6} M Ag 이온용액으로 실험하여 봉우리 높이를 얻은 후 앞에서와 같은 방법으로 도시하면 역시 3개의 봉우리는 일직선상에 놓였다. 3.0×10^{-6} M에서 7.0×10^{-5} M까지의 여러 가지 Ag 이온농도의 용액을 만들어 이러한 실험을 반복했을 때 4.8×10^{-5} M까지는 측정된 3개의 봉우리 높이는 일직선상에 놓였다. 5.0×10^{-6} M 이하의 Ag 이온용액을 만들어 같은 실험을 했을 때 봉우리 높이의 증가분의 측정에 대한 불확실성 때문에 정확한 값을 얻을 수 없었으므로 Ag 이온의 검출범위는 위의 실험과 같은 조건에서 5.0×10^{-6} M ~ 4.8×10^{-5} M이었다.

4. 결론

고분자막 전극을 합성하는 합성용액에 18C6을 첨가하면 막전극에 18C6가 포함된다는 사실을 실험적으로 알 수 있었다. 순환 전압-전류법은 막전극 표면에 착화에 의해서 붙어 있는 Ag 이온을 막전극 속으로 침투시키는데, 그 메카니즘은 단순한 확산이 아니라 이동(migration)이라고 생각된다. 실험 결과를 바탕으로 Poly(3-methylthiophene) 전도성 고분자막 전극을 사용하여 벗김 전압-전류법을 통한 Ag 이온의 분석 가능성을 다음과 같이 생각할 수 있다. 막전극은 가능한 다공성이어서 Ag 이온의 침투가 용이하도록 해야 하며, 그 두께는 너무 두껍지도 않으면서 너무 얇지도 않은 상태여야만 한다. 제한된 전위범위의 순환 전압-전류 주사법으로 Ag 이온을 막전극 속으로의 침투를 유도하여 충분한 시간 Ag 이온을 전기분해하여 환원시킨 후 순환 전압-전류법으로 Ag의 산화에 해당하는 봉우리를 얻어 그 높이를 Ag의 농도로 한다. 이와 같은

절차를 농도를 알고 있는 표준물질에 적용하여 직선을 얻고 Ag 시료용액에 대해서 같은 실험절차를 적용한다면 Ag 이온의 분석이 가능하다.

Reference

1. R. B. Seymour, *Conductive Polymer*, Plenum Press, New York(1981).
2. T. A. Skotheim, *Handbook of conducting Polymer*, Vol. 1. and 2, Marcel Dekker, New York(1986).
3. M. Aldissi, *Proceedings of the International Conference on Science Technology of Synthetic Metals* (KSM '88), Elsevier Sequoia, S. A. Lausanne(1989).
4. Y. Ikariyama and W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, **58**, 1803(1986).
5. R. P. Baldwin and J. Ye, *Anal. Chem.*, **60**, 1979(1988).
6. J. Wang and R. L. i, *Anal. Chem.*, **61**, 2809(1989).
7. N. F. Atta, A. Galal, A. E. Karagozler, H. Zimmer, J. F. Rubinson, and H. B. Mark Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1347(1990).
8. D. M. T. O'Riordan and G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, **58**, 128(1986).
9. G. G. Wallace and Y. P. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, **247**, 145(1988).
10. M. D. Imisides and G. G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 181(1988).
11. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 711(1992).
12. J. Roncali, R. Garrean, F. Garnier, and M. Lemaire, *Synth. Met.*, **18**, 139(1987).
13. T. Matsue, N. Kasai, M. Narumi, M. Nishizawa, H. Yamada, and I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 111(1991).
14. I. C. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **340**, 333(1992).
15. H. K. Frensdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 600(1971).