

기능성 전극의 전기촉매로의 응용—Poly-MePMP⁺BF₄⁻/ Ferri-ferrocyanide/Ascorbic Acid계

장 동 훈 · 오 승 모

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1992년 1월 7일 접수, 1992년 2월 28일 채택)

Chemically Modified Electrodes and Their Applications to Electrocatalysis —Poly-MePMP⁺BF₄⁻/Ferri-ferrocyanide/Ascorbic Acid System

Dong-Hun Chang and Seung-Mo Oh

Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received January 7, 1992; accepted February 28, 1992)

요 약: 기능성 전극(chemically modified electrodes)을 이용한 전기촉매반응을 조사하였다. 고분자 지지체로서 음이온 교환이 가능한 poly-[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl) pyridinium]을 사용하였는데 이는 정전류 방법으로 직접 전극표면에 중합시켰다. 전극표면에 코팅되는 필름의 두께는 중합시 전체 전하량으로 조절하였으며, SEM을 이용하여 두께를 측정하였고, 필름의 두께와 전하량과의 직선관계를 조사하였다. 전기촉매반응에 활성을 갖는 ferro/ferricyanide 이온은 빠른속도로 이온교환이 가능하였으며, 이온교환되는 양은 cyclic voltammetry 실험 결과 1.2~1.3M이었다.

필름내에 존재하는 ferro/ferricyanide 이온이 ascorbic acid 산화반응의 매개체임을 cyclic voltammetry 실험을 통하여 알 수 있었고, RDE 실험을 통하여 반응속도론적 파라미터를 규명하였는데 본 실험의 조건에서 Saveant 등의 모델 중 ER+S에 해당됨을 알 수 있었다. 이상적인 모델인 R+S가 되기 위하여 기능성 전극이 갖추어야 할 조건을 제시하였다.

Abstract: Chemically-modified electrodes were fabricated and their electrocatalytic behaviors have been investigated. As a modifying layer, poly-[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl) pyridinium] was electropolymerized onto Pt electrodes under constant current.

The thickness of the polymer film was controlled by means of total charge consumed during the electropolymerization. SEM was used to measure the thickness. There was a linear relationship between the passed charge and the film thickness.

Ferro/ferricyanide, used as an electron mediator in this study, was rapidly ion-exchanged into the polymer layer with its concentration of 1.2~1.3M.

It was found that electrooxidation of ascorbic acid is catalyzed by incorporated ferri/ferrocyanide couple. Kinetic parameters for electrooxidation were determined by RDE experiments. The results indicate that the present system corresponds to ER+S case based on the Saveant theory. Improving methods have been proposed to be R+S case which is ideal for electrocatalysis.

1. 서 론

최근들어 화학적으로 개선된 전극(chemically modified electrodes)에 관한 많은 연구가 진행되고 있다[1-14]. 이는 이들이 전기촉매[4], 전기화학 센서[2], 효소를 고정화한 바이오 센서[5], 전기색변환장치[6], 광전지전극의 부식 방지 및 광활성화[7, 8], macromolecular electronics[8, 9], 화학분석[2] 등과 같은 응용분야가 있음은 물론이고, 분자 집합체(molecular assemblies)내에서 전자, 에너지 및 정보전달과 같은 현상을 체계적으로 연구할 수 있는 도구가 될 수 있기 때문이기도 하다. 이와 같이 개선된 전극은 기존의 전극이 가질 수 없는 특수기능을 가질 수 있다 하여 기능성 전극(functionalized electrodes)이라 불리우기도 한다.

일반적으로 기능성 전극은 전극의 표면에 특수한 성질을 갖는 화합물을 조합하는 방법으로 제조되는데 이 개선층(modifying layer)은 전극과 마찬가지로 전자 전달 능력이 있어야 하므로 대부분의 경우 전자전달매개체(electron transfer mediator)를 포함한다.

Fig. 1은 전자전달매개체인 산화환원쌍(redox couple)을 포함하고 있는 고분자로 개선된 전극을 전기촉매반응에 응용할 때 전기촉매반응의 동력학적 단계를 보여주고 있다. 기존의 전극에서는 과전압이 비교적 큰 기질 A의 환원반응을 예로 들고 있는데, 반응단계를 보면 전극 근처에서 P/Q쌍으로 표시되는 산화환원쌍이 전극으로부터 전자를 받고 근접해 있는 P/Q쌍간의 전자 도약전도(hopping)을 통하여 전자가 개선층내로 확산해 나가 용액내의 확산층과 고분자

내로 확산해 들어오는 A에게 전자를 전달하여 B로 환원시킨다.

이러한 전기촉매반응의 반응속도(즉 전류)는 Q의 확산계수(즉 D_e , electron diffusion coefficient), 매개(mediation)반응의 반응속도상수(k_1), 기질 A의 고분자층 내 확산계수(D_s), 기질 A의 용액내에서 확산계수(D), 고분자층 내의 전하 중성 유지를 위한 반대이온의 확산속도 등에 의해 결정된다. 이때 기능성전극이 전기촉매로의 역할을 효과적으로 수행하기 위해서는 위의 여러 단계 속도가 특정 범위의 상대적 값에 가려야 된다. 즉 기질의 확산속도가 도약전도속도와 매개속도에 비해 느다면 매개 반응은 개선층과 용액의 경계면 근처에서만 진행되므로 개선층내의 매개체(mediator)를 모두 활용할 수 없게 될 것이며, 반대로 기질의 확산속도가 도약전도와 매개 반응 속도에 비해 빠르면 기질은 전극의 표면까지 확산되어 전극의 표면 근처에서만 반응되므로 모든 매개체가 반응에 참여할 수 없게 된다. 가장 이상적인 경우는 도약전도 속도가 가장 크고 이에 비해 기질의 확산속도와 매개속도는 약간 작은 경우가 되는데 이 경우는 개선층내 대부분의 산화환원쌍이 매개 반응에 참여할 수 있게 된다[11]. 위와 같이 이상적인 경우를 갖게 하기 위해서는 산화환원쌍과 고분자 지지체의 선정에 중요하다. 왜냐하면 도약전도속도와 매개속도는 산화환원쌍의 종류에 의해 결정되며, 고분자 지지체의 물성(internal mobility, permeability 등)에 따라서 반대이온과 기질의 확산속도가 결정되기 때문이다. 또한 전자의 도약전도를 위해서는 산화환원쌍간의 거리가 충분히 가까워져야 하므로 고분자 지지체의 내부이동도(internal mobility)가 도약전도 속도에 크게 영향을 준다.

Saveant[15] 등은 위에 기술한 여러 반응속도론적 파라미터(kinetic parameter)들의 상대적 값에 따라 여러 종류의 반응형태를 가질 수 있음을 제시하였고 이를 실험적으로 증명하였다. 본 연구에서는 이들의 모델을 이용하여 반응의 형태를 정량적으로 분석하였고 이상적인 경우가 될 수 있는 방법을 제시하였다.

전도성을 갖는 polypyrrole(PPY)은 산화된 상태에서 양전하를 띠고 있으므로 음이온의 전

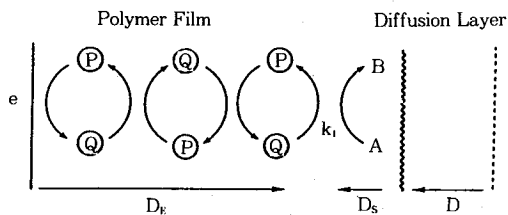


Fig. 1. Cross-section of a modified electrode in substrate solution.

자전달매개체를 정전기적으로 결합시키면 이를 전기촉매반응에 이용할 수 있다. 그러나 산화된 상태의 PPY는 pyrrole 단량체 4~6개 단위가 하나의 양전하를 공유하고 있으므로 주입시킬 수 있는 음이온의 양이 작고 또한 수용액에서 팽윤성이 작으므로 크기가 큰 음이온을 치환하고자 할 때는 중합단계에서 첨가해야 한다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법중의 하나로 양전하를 갖는 관능기를 단량체에 도입하여 이를 중합하는 방법이 있다. 이때는 많은 양의 음전하를 갖는 매개체를 치환할 수 있을 뿐만 아니라 수용액내에서 팽윤성, 내부 이동도, 투과성(permeability) 등도 증가될 수 있어 위에 기술한 이상적인 경우의 반응속도론적 파라미터를 갖는 기능성 전극의 제조가 가능할 것으로 기대된다. 이러한 목적으로 본 연구에서는 양이온 관능기를 갖는 단량체 1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium tetrafluoroborate (MePMPBF₄)를 전기중합하여 기능성 전극을 제조하였다. 여기에 전자전달매개체로 ferro/ferricyanide를 정전기적으로 결합시켜 ascorbic acid의 산화 반응의 반응속도론적 파라미터를 측정하였다. 이로부터 Saveant[15] 등이 제시한 여러 모델 중 어떤 반응형태를 갖는지 결정하였고 또한 이상적인 모델에 접근하기 위하여 요구되는 기능성 전극의 물성 개선 방안을 제시하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시약

3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridine(PMP)은 Aldrich사 제품(98%)을 alumina/acetonitrile column을 이용하여 정제하여 사용하였다. Acetonitrile은 P₂O₅를 넣어 환류 및 증류한 후 분자체 Linde 4A로 건조시켜 사용하였다. 기타 시약은 고순도의 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 2. 전극 및 기기

전기중합 및 전극반응에 통상적인 3-electrode cell을 사용하였다. 작동 전극은 Pine사의 돌레를 테프론으로 입힌 platinum disk electrode(0.2cm²)를 사용하였고, 반대 전극은 Pt

flag을 사용하였다.

기준 전극으로 수용액에서는 sat.Ag/AgCl 전극[16]을, 유기용매의 경우에는 Ag/0.1M AgNO₃ 전극을 이용하였다. 작동 전극은 매 실험마다 0.1μm의 diamond paste로 잘 갈아서 필름을 제거한 후 증류수로 세척하여 사용하였다.

Cyclic voltammetry, potential step chronoamperometry 실험은 EG&G PARC사의 Model 173 Potentiostat/Galvanostat와 Model 276 Interface를 computer와 연결하여 측정하였고, potential step chronocoulometry 실험은 EG & G PARC사의 Model 173 Potentiostat/Galvanostat와 Model 175 Universal Programmer 그리고 Model 179 Digital Coulometer를 이용하여 측정하였다. Rotating Disk Electrode 실험은 Pine사의 Electrode Rotator를 사용하였다.

2. 3. 1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl) pyridinium tetrafluoroborate의 합성 [17]

정제된 PMP 5.1g(32mmol)과 CH₃I 10.5g(74mmol)를 벤젠 10mℓ에 녹여 질소 기류하에서 반응시켰다. 노란색의 생성물을 거르고 벤젠으로 여러번 세척한 후 진공 건조시켰다. 생성된 1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium iodide의 I⁻ 이온을 BF₄⁻로 치환시키기 위하여 생성물을 CH₃CN에 녹인 다음, AgBF₄ 6.0g(30mmol : 10% excess)를 넣고 격렬히 교반한 후 생성된 AgI를 걸러내었다. 용액으로부터 침전을 얻은후 CH₃CN으로 재결정하였다. 전체 수율은 41.7%이었다.

2. 4. poly-[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl) pyridinium tetrafluoroborate] 필름의 제조

0.1M Tetraethylammonium tetrafluoroborate(TEABF₄)가 포함된 0.1M MePMPBF₄/acetonitrile 용액에 0.8mA/cm²의 정전류를 흘려 주면서 필름을 제조하였다. 필름은 산화된 상태에서는 검정색이었고, 환원된 상태에서는 투명감이 있는 갈색이었다.

2. 5. poly-MePMPBF₄ 필름의 두께 측정

전극에 중합된 필름의 두께를 측정하기 위하여 SEM을 이용하였다. 먼저 Indium Tin Oxide

(ITO) glass 전극을 단면적이 1cm²가 되게 자른 후 0.1M TEABF₄가 포함된 0.1M MePMPBF₄/acetonitrile용액에서 0.8mA/cm²의 정전류를 가하면서 필름을 합성하였다. 중합시간을 변화시키면서 위의 과정을 반복하였다. 이렇게 얻어진 ITO glass 전극을 SEM을 이용하여 두께를 측정하였다.

2. 6. Fe(CN)₆^{3-/4-}의 표면농도 (Γ^o) 측정 [17]

필름내에 치환된 ferro/ferricyanide 이온의 양을 측정하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 0.63μm의 poly-MePMPBF₄ 필름을 제조한 후 K₄Fe(CN)₆ 수용액에서 전위를 -0.1V로 10분 고정시켰다. 전극을 꺼내어 물로 씻고 ferrocyanide가 존재하지 않는 0.1M KH₂PO₄ 수용액에 넣었다. 이후 주사속도(scan rate)를 5mV/sec로 하여 cyclic voltammogram을 얻었다. 이 과정을 K₄Fe(CN)₆의 농도를 바꾸어 가면서 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 필름의 두께

Fig. 2는 정전류 중합시 가해진 전하량과 SEM에 의해 결정된 필름 두께와의 관계를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 전하량과 필름의 두께는 직선 관계를 보였으며, 그 기울기는 0.159C · cm⁻²μm⁻¹이었다. 이 직선 관계를 이용하여 이후 전극에 코팅되는 필름의 두께는 전하량 측정으로부터 외삽하여 결정하였다.

3. 2. 필름내 매개체의 농도

필름내에 존재하는 ferrocyanide의 농도(C_p)는, cyclic voltammogram의 면적을 계산하여 다음 식에 의해 결정하였다.

$$C_p = \frac{Q}{nFA\phi} \tag{1}$$

이때 φ는 건조된 필름의 두께이고 Q는 전하량을 뜻한다. 수용액 내에서는 고분자 필름이 팽윤(swelling)되어 두께가 약간 증가하나, 본 실험에서는 건조필름의 두께로 대신했다. Fig. 3은 전자 전달 매개체인 ferro/ferricyanide 쌍

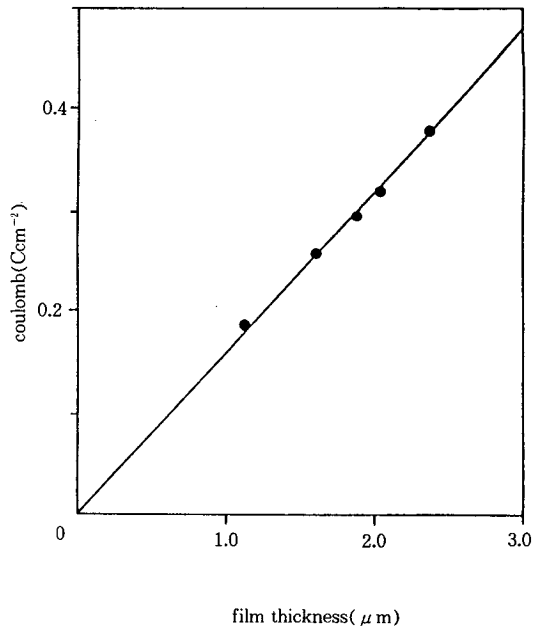


Fig. 2. Plot of passed charge density vs film thickness for poly-MePMP⁺ films.

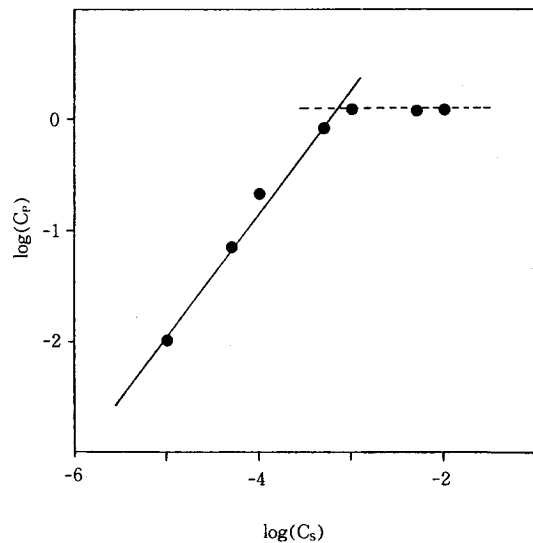
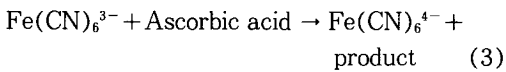
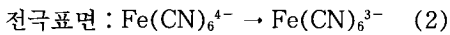


Fig. 3. Plot of the equilibrium concentration (C_p) of Fe(CN)₆⁴⁻ in poly-MePMP⁺ films(0.63μm) as a function of its bulk concentration(C_s).

이 얼마나 필름내에 치환될 수 있는가를 보여 주고 있다. Ferrocyanide가 필름내에 포화되기 까지 C_p 는 $C_s(K_4Fe(CN)_6)$ 의 용액내 농도에 비례하였는데 C_s 가 $10^{-3}M$ 정도되면 포화됨을 알 수 있다. 포화되기 전의 기율기로부터 분배계수 (partition coefficient, $\kappa=C_p/C_s$)를 구할 수 있는데 0.1M KH_2PO_4 를 지지 전해질로 사용하였을 경우 25°C에서 1.65×10^3 의 값을 가졌다. 포화농도는 1.23M로 문헌에 보고된 polypyrrole 내에 결합될 수 있는 양(약 0.2M)보다 6배 정도 큼을 알 수 있다[20]. 이로부터 양이온 관능기를 갖는 polypyrrole 필름이 polypyrrole에 비해 많은 양의 음이온을 치환시킬 수 있을 것이라는 기대를 만족시킴을 알 수 있었다.

3. 3. Ascorbic acid(As) 산화반응에 대한 전기촉매반응

Fig. 4는 ferro/ferricyanide 이온이 As의 산화반응에 전기촉매로 작용함을 보여주는 cyclic voltammogram이다. 그림에서 보면 주사속도가 1mV/sec일 경우, As의 농도가 증가함에 따라 $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 산화전류가 증가하는 반면 환원전류는 감소하고 있다. 이는 다음과 같은 반응기로부터 설명될 수 있다.



즉 필름내에서 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 쌍이 도약전도에 의해 전자를 전달하고 필름내를 확산해 들어온 As와 반응하여 $Fe(CN)_6^{3-}$ 는 다시 $Fe(CN)_6^{4-}$ 가 된다. 따라서 필름내에 존재하는 $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 양이 증가하고 반면 ferricyanide의 양은 감소하게 된다. 따라서 $Fe(CN)_6^{4-}$ 의 산화전류는 증가하게 되고 환원전류는 감소하게 된다. 주사속도를 5mV/sec로 증가시키면 (3)의 반응속도는 일정하나 주사속도가 커짐으로 (3)의 반응이 크지 못하여 $Fe(CN)_6^{3-}$ 의 환원전류가 상대적으로 증가하게 된다. Fig. 8의 결과로부터 필름내로 이온교환된 $Fe(CN)_6^{4-}$ 는 Ascorbic acid의 산화반응에 촉매활성이 있음을 알 수 있었다.

3. 4. 속도론적 파라미터의 결정

$Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 쌍이 As의 산화반응촉매로서 작용하는 데는 세가지 단계가 관여한다고 생각할 수 있다[14].

- 1) $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 쌍이 전자를 전달하는 단계 (electron hopping)

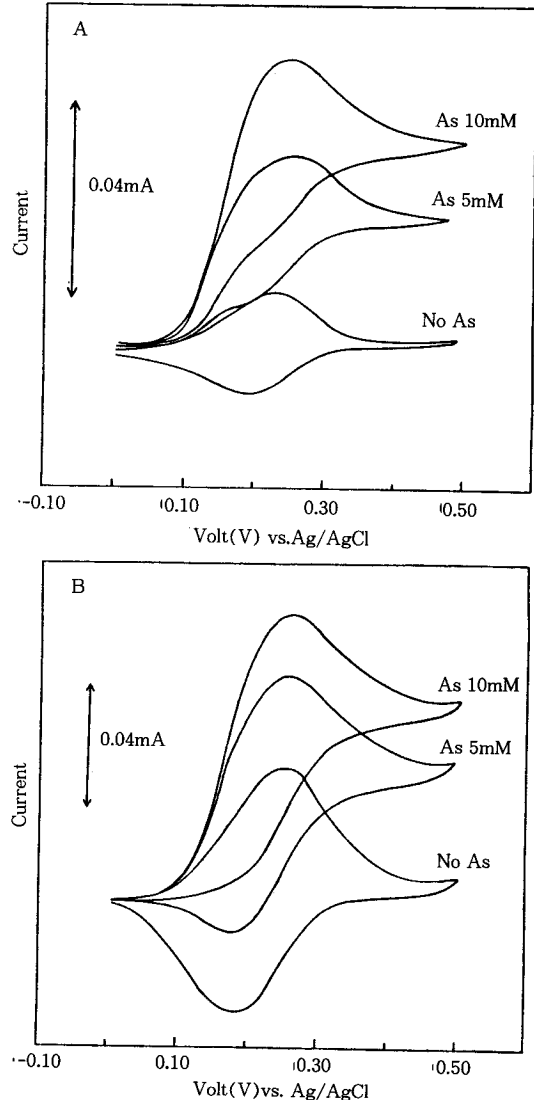


Fig. 4. Cyclic voltammograms of ascorbic acid in 0.1M KH_2PO_4 at poly-MePMP⁺ coated Pt electrode containing 1.23M $Fe(CN)_6^{3-/4-}$

(A) scan rate : 1mV/sec.

(B) scan rate : 5mV/sec.

- 2) As가 필름내를 확산하는 단계 (substrate diffusion)
- 3) Fe(CN)₆^{3-/4-}와 As가 서로 반응하는 단계 (mediation)

이 중 어느 것이 율속단계인지를 Saveant의 kinetic model을 이용하여 조사하였다. Fig. 5에 rotating disk electrode(RDE) 실험결과를 나타냈다. 그림을 보면 한계전류(limiting current)가 두 번 나타나는데 처음 나타나는 한계전류(i_1)는 Fe(CN)₆^{3-/4-} 쌍이 As의 산화반응에 기여하여 나타나는 전류이고, 두번째 나타나는 한계전류(i_2)는 As가 전극 표면까지 확산되어 산화됨으로써 나타나는 전류이다. i_1 가 i_2 에 비해 작게 나타나는데 이는 As가 필름내를 확산하는 것이 용이하지 않음을 시사하고 있다. i_1 과 i_2 를 이용하여 Koutecky-Levich plot을 해 보면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 i_1 의 경우는 직선관계를 보이지 않으며, i_2 의 경우는 직선관계를 보인다. 이는 i_2 는 As의 확산이 율속단계가 아님

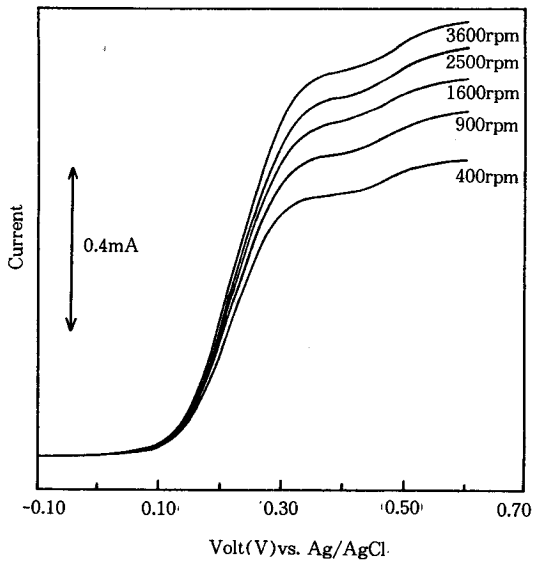


Fig. 5. Rotated disk voltammograms for the ferrocyanide mediated oxidation and the subsequent direct electrooxidation of ascorbic acid at Pt electrode coated with poly-MePMP⁺ film containing $7.91 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ Fe(CN)₆^{3-/4-}. Solution contains 8mM ascorbic acid and 0.1M KH₂PO₄. Electrode area is 0.46cm².

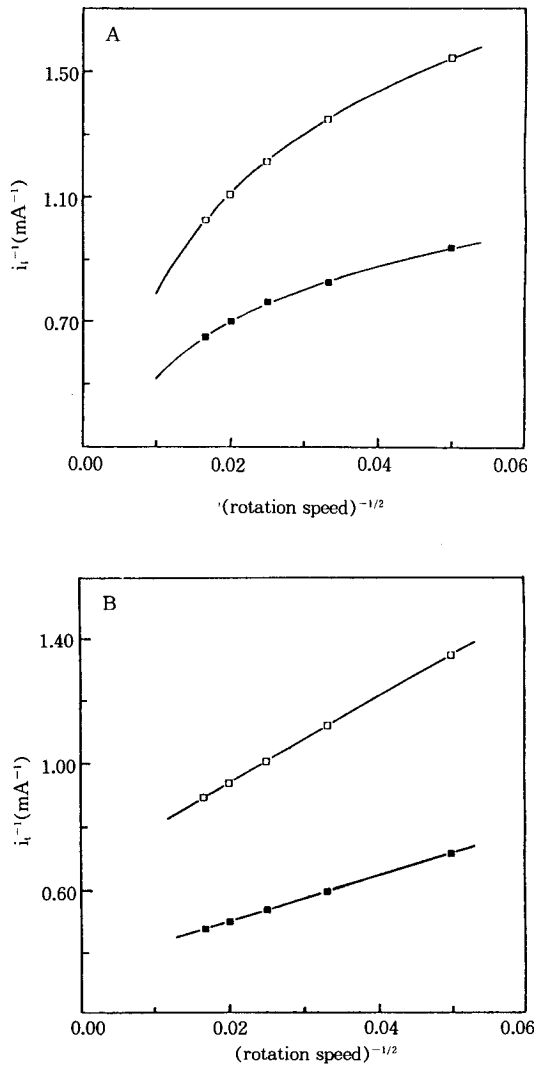


Fig. 6. Koutecky-Levich plot for the data in Figure 5.

(A) Plot corresponding to the mediated oxidation of ascorbic acid.

- (□) : ascorbic acid 8mM
- (■) : ascorbic acid 15mM.

(B) Plot corresponding to the direct electrooxidation of ascorbic acid.

- (□) : ascorbic acid 8mM
- (■) : ascorbic acid 15mM.

을 설명해 준다. 위의 사실로부터 As의 전기촉매반응은 Saveant의 모델 중 ER+S임을 짐작할 수 있다. E, R, S는 각각 1), 3), 2)단계가 율속단계임을 표시하는 것이고, ER+S는 1), 2)단계가 상대적으로 3)단계 보다 느린 것을 나타낸다. ER+S의 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{i_t} = \frac{1}{i_A} + \frac{1}{i_S} + \frac{i_1}{i_k i_E} \quad (4)$$

$$\frac{1}{i_t} = \frac{1}{i_A} + \frac{1}{i_S} \quad (5)$$

윗 식을 이용하여 i_k 와 i_S 를 구하고, i_E 는 As가 존재하지 않는 0.1M KH_2PO_4 수용액에서 chronoamperometry 실험을 통해서 구할 수 있다[21]. Chronoamperometry에서 나타나는 전류는 Cottrell 식, $i = (nFAD_E^{1/2}C_P^0)/(\pi t)^{1/2} = (nFAD_E^{1/2}\Gamma^0/\phi)/(\pi t)^{1/2}$ 으로 표현된다. 식에서 i vs $t^{-1/2}$ plot의 기울기는 $(nFAD_E^{1/2}/\pi^{1/2})(D_E/\phi^2)^{1/2}$ 이므로 3. 2.에 기술한 방법으로 구한 Γ^0 를 이용하여 D_E/ϕ^2 을 구할 수 있다. 이 방법을 이용하면 팽윤된 필름의 두께를 알지 못해도 i_E 를 구하는데 상관이 없다는 장점이 있다. 이렇게 구한 i_k, i_S, i_E 를 Table 1에 나타내었다. Saveant의 kinetic zone diagram을 이용하기 위해서는 i_k^* 와 i_S^* 의 값을 알아야 하는데 i_k^* 와 i_S^* 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$i_k^* = i_k(1-i_1/i_A) \quad (6)$$

$$i_S^* = i_S(1-i_1/i_A) \quad (7)$$

i_k^* 와 i_S^* 는 As의 기준농도를 용액내 농도에서 필름과 용액 계면사이의 값으로 바꾼 것이다.

Table 1. Summary of Characteristic Current Data

Ascorbic acid 8mM					
	400rpm	900rpm	1600rpm	2500rpm	3600rpm
i_k (mA)	66.96	66.37	80.85	108.87	142.67
i_S (mA)	1.5168	1.5107	1.5088	1.5066	1.5062
i_E (mA)	0.0489	0.0489	0.0489	0.0489	0.0489
Ascorbic acid 15mM					
	400rpm	900rpm	1600rpm	2500rpm	3600rpm
i_k (mA)	98.59	108.14	117.47	148.29	193.11
i_S (mA)	2.8455	2.8342	2.8288	2.8253	2.8228
i_E (mA)	0.0489	0.0489	0.0489	0.0489	0.0489

이렇게 하면 As가 용액내를 확산하는 것은 고려 대상에서 제외시킬 수 있다. i_k^*, i_S^*, i_E 의 값을 이용해서 kinetic zone diagram에 나타내면 예상한 바와 같이 ER+S 범위에 data들이 존재함을 볼 수 있다(Fig. 7). 이상의 결과로부터 As의 전기촉매반응은 As의 농도가 8mM, 15mM, 필름의 두께가 $0.3\mu\text{m}$, Γ^0 가 7.91×10^{-8} mol/cm²일 경우 ER+S에 해당하는 파라미터를 가짐을 알 수 있었다. Fig. 8에는 ER+S와 R+S 경우(case)의 농도 분포를 나타냈다. ER+S 경우는 전기촉매에 의한 매개반응의 속도가 가장 크고 전자전달매개체에 의한 도약전도 속도가 작을 때이므로 전기촉매반응이 일어나는 곳은 음영으로 표시된 전극과 고분자 필름의 경계면이다. 따라서 전기촉매반응이 일어나는 반응층을 제외하고는 개선층을 효율적으로 사용하지 못하게 된다. 서론에서 밝힌 바와 같이 전기촉매반응의 이상적인 경우는 R+S인데 Fig. 8에서 보듯이 R+S의 경우는 개선층 전부에서 전기촉매반응이 일어나므로 개선층을 효율적

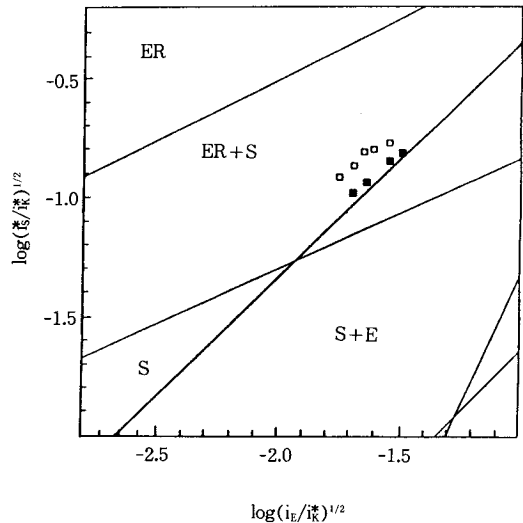


Fig. 7. A fragment of the kinetic zone diagram around the ER+S region with the present results obtained on the basis of the data in Table 1. (■); ascorbic acid 8mM, (□); ascorbic acid 15mM.

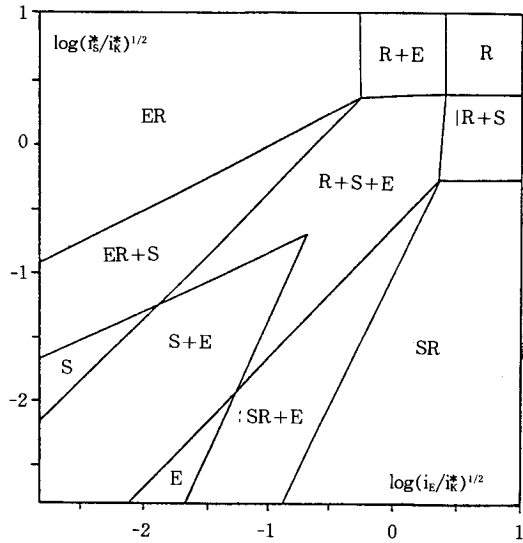
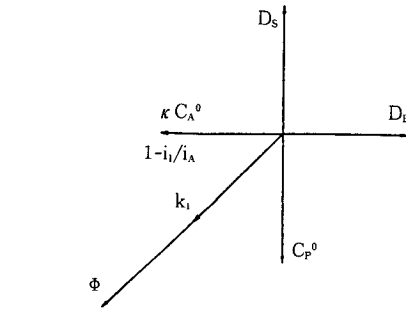
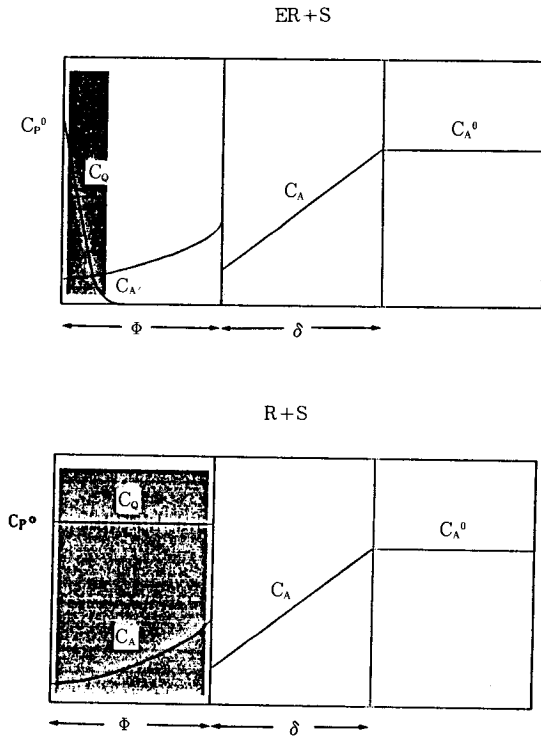


Fig. 8. Concentration profiles for ER+S and R+S cases from Saveant model.

Fig. 9. Kinetic zone diagram.

로 이용할 수 있게 된다. 본 연구에 이용된 system이 ER+S에서 R+S로 변화하려면 Fig. 9에서 보는 바와 같이 D_E 가 증가하거나 C_A^0 를 감소시키거나, 필름의 두께를 감소시키거나, 또는 As의 분배계수(κ)가 감소되어야 한다. 이들 개선 방안 중 필름의 두께를 얇게하고 As의 bulk 농도를 줄이는 방법도 가능하나 Fig. 9에서 보듯이 R+S로 변화기 위해서는 필름의 두께와 As의 농도가 100배 정도 감소해야 한다. 이는 전기촉매로의 응용을 고려할 때 단위 전극면적당 반응량의 감소를 뜻하므로 바람직한 방안은 되지 못한다. 따라서 D_E 의 증진이 가장 좋은 방안이 될 수 있을 것으로 판단된다. D_E 는 개선층으로 이용되는 고분자의 flexibility와 관련이 있다. 즉 좀 더 flexible한 고분자를 이용하면 전자전달매개체가 서로 충분히 가깝게 접근할 수 있는 확률이 커지므로 전자전달속도가 증가되어 D_E 를 증가시킬 수 있다. 이

를 위해서는 고분자지지체 자체를 flexible한 것 (예를 들면 siloxane polymer)으로 바꾸거나, 팽윤성과 flexibility를 증진시킬 수 있도록 적당한 관능기(예를 들면 ether group)를 개선층내에 pendant group에 치환시키는 방법을 제시할 수 있다. 또한 전자전달매개체의 농도를 증가시킴으로써 D_E 를 증진시킬 수 있다. 이는 매개체의 양이 많을수록 매개체간의 거리가 더 근접할 수 있기 때문이다. 그러나 본 실험의 경우처럼 매개체를 정전기적 결합에 의해 고정화시킬 경우에는 매개체가 고분자지지체의 정전기적 가교화(electrostatic cross-linking)를 유발시켜 고분자 지지체의 flexibility가 감소하는 결과를 초래할 수 있으므로[22, 23] 최선의 대책이 될

수 없을 수도 있다.

4. 결 론

1. poly-MePMP⁺ 필름을 이용하여 Fe(CN)₆⁴⁻를 빠르게 필름내로 이온 교환할 수 있었으며, 이온교환되는 양도 polypyrrole의 경우보다 6배 정도 큰 1.23M 이었다.
2. 필름내로 이온교환된 ferrocyanide이온이 Ascorbic acid 산화반응에 전기촉매 활성이 있음을 Cyclic Voltammetry를 통해 알 수 있었고, Rotating Disk Electrode 실험을 통하여 Fe(CN)₆^{3-/4-} 쌍에 의해 매개되는 Ascorbic acid의 산화반응은 Ascorbic acid의 농도가 8mM, 15mM, ferro/ferricyanide이온의 표면농도가 $7.91 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$, 지지 전해질이 0.1M KH₂PO₄ 일 경우 Saveant의 모델 중 ER+S에 해당함을 알 수 있었다.
3. 전기촉매반응의 이상적인 kinetics인 R+S가 되기 위해서는 D_E를 증가시키는 방법이 가능성이 가장 클 것으로 생각되었으며, D_E를 크게하는 방법으로는 flexibility가 큰 고분자를 이용하거나 팽윤성과 flexibility 증진을 위해 적당한 관능기를 도입하는 것을 제시할 수 있다.

5. NOMENCLATURE

- $i_A = FAC_A^\circ D/\delta$; bare electrode current
 $i_S = FAC_A^\circ \kappa D_S/\phi$; film diffusion current
 $i_K = FAC_A^\circ \kappa k_1 D_P^\circ \phi = FAC_A^\circ \kappa k_1 \Gamma^\circ$; cross exchange reaction current
 $i_E = FAC_P^\circ D_E/\phi = FA\Gamma^\circ D_E/\phi^2$; film electron diffusion-like transport current
 F : Faraday constant
 A : Electrode area
 C_A[°]: The bulk concentration of ascorbic acid
 D : Diffusion coefficient of ascorbic acid in the solution
 D_E : Diffusion coefficient for the diffusion-like propagation of electron in the film
 D_S : Diffusion coefficient of ascorbic acid in the film

- δ : The length of diffusion layer
 κ : Partition coefficient
 ϕ : Film thickness
 k_1 : Reaction rate constant for mediation
 C_P[°]: The concentration of ferrocyanide in the film
 Γ° : The surface concentration of ferrocyanide in the film

참 고 문 헌

1. T. Ohsaka, T. Okajima, and N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 191 (1986).
2. R. W. Murray, A. G. Ewing and R. D. Durst, *Anal. Chem.*, **59**, 379A (1987).
3. B. J. Feldman, P. Burgmayer and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1 (1981).
4. A. Merz, "Topics in Current Chemistry", **152**, 49 (1990).
5. A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 128 (1990).
6. K. Bange and T. Gambke, *Adv. Mater.*, **2**, 10 (1990).
7. C. E. D. Chidsey and R. W. Murray, *Science*, **231**, 25 (1986).
8. M. S. Wrighton, *Science*, **231**, 32 (1986).
9. H. S. White, G. P. Kittlesen, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5375 (1984).
10. R. G. Linford, "Electrochemical Science and Technology of Polymers-1", Elsevier, New York (1987).
11. L. R. Faulkner, *Electrochimica Acta*, **34**, 1699 (1989).
12. R. W. Murray, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 145 (1954).
13. L. R. Faulkner, *Chem. Eng. News*, Feb. **27**, 28 (1984).
14. R. W. Murray, *Electroanalytical Chemistry*, **13**, 191 (1954).
15. a) C. P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchiat, and J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 1 (1982).
 b) C. P. Andrieux and J. M. Saveant, *J.*

- Electroanal. Chem.*, **134**, 163 (1982).
- c) C. P. Andruieix, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **169**, 9 (1984).
16. D. T. Sawyer, "Experimental Electrochemistry for Chemists", John Wiley & Sons, New York, 1974.
17. H. Mao and P. G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, **256**, 127 (1989).
18. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, and W. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 309 (1986).
19. A. F. Diaz and J. Bargon in T. A. Skotheim(Ed.), "Handbook of Conducting Polymers Vol I", Marcel Dekker, New York, 1986.
20. B. Zingler and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4811 (1982).
21. P. Daum, J. R. Lenhard, D. Roleson and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4649 (1980).
22. S. M. Oh and L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, **269**, 77 (1989).
23. S. M. Oh and L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5613 (1989).