

논문 96-5-4-09

Q.C.A. 에 의한 폴리피롤 전기중합막의 동특성 분석

장 상목¹ · 김 종민¹ · 장 용근² · Hiroshi Muramatsu³ · Tatsuaki Ataka³

In situ analysis of the dynamic characteristics of electro-chemically polymerized polypyrrole film using Quartz Crystal Analyzer (Q. C.A.).

Sang Mok Chang¹ · Jong Min Kim¹ · Yong Keun Chang² ·
Hiroshi Muramatsu³ · Tatsuaki Ataka³

요 약

Indium tin oxide(ITO) 전극을 스퍼터링 법으로 피막시킨 9 MHz 수정진동자를 작동전극으로 사용하여 피롤을 전기화학적으로 중합시키면서, 수정진동자의 공진주파수 변화로부터 중합량을 분석하고 공진저항의 변화로부터 막의 점탄성변화를 분석함으로써 중합막의 유변학적 변화를 해석하였다. 본 실험에서 피롤막이 중합될 때 초기에는 탄성막을 형성하다가 점차 점탄성막으로 변화하지만 어느 순간에 다시 탄성막 점탄성막의 변화를 반복함을 확인하였다. 본 연구결과, 수정진동자를 이용하여 전기화학적 중합막의 유변학적 동특성을 중합과정에서 해석할 수 있음을 확인하였다.

Abstract

The mechanism of electrochemical polymerization of polypyrrole was analyzed using Q.C.A. via measuring the resonant frequency and resonant resistance of AT-cut quartz crystal, whose electrodes were fabricated with indium tin oxide by sputtering method.

The quantity of polymerized polypyrrole was able to be calculated from the resonant frequency and the viscoelasticity of polypyrrole film from resonant resistance. We found that the elastic film is formed at the first stage of the polymerization, but transformed to viscoelastic film later and that this transition repeated at some point. From these results, it was confirmed that the rheological characteristics of electrochemically polymerized polypyrrole thin film can be analyzed using Q.C.A.

1. 서론

폴리피롤 등 전도성 고분자는 차세대 대체 에너지의

연구개발에 있어서 필수적인 재료의 하나로서 많이 연구되어지고 있다. 이들 연구들의 대부분은 전기중합조건에 따른 전기중합 박막의 도전성과 균질성 등의 전기 역학적 특성의 분석에 관한 것이었고 중합과정에서의 중합막의 동특성 변화와 외부조건에 따른 중합막의 물리화학적 특성 변화에 대한 동특성 분석은 전무한 실정이다.

본 연구에서는 고감도의 질량 계측소자¹⁾와 액체의 점도 계측소자²⁻⁴⁾로 널리 알려져 응용되고 있는 Quartz Crystal Analyzer (이하 Q.C.A.)를 이용하여 피롤 중합막의 동특성 분석을 시도하였다.

-
- 1 동아대학교 공과대학 화학공학과
(Dept. of Chem. Eng., College of Eng. Dong-A Univ.)
 - 2 한국과학기술원 화학공학과
(Dept. of Chem. Eng., Kaist)
 - 3 Research Laboratory for Advanced Technology,
Seiko Instruments Inc.
<접수일자 : 1996년 3월 6일>

수정진동자를 이용한 계측은 수정 자신의 물리적 특성의 변화와 수정 표면의 물질의 흡착에 따른 공진주파수 변화를 동시에 이용하는 것으로, 가스 센서, 습도 센서, 냄새 센서 등의 가스 계측^{5,6)}과 이온농도 측정⁷⁾, 항원 항체반응에 의한 면역반응 계측^{8,9)}, 점도 측정, 켈화 반응 분석, 상전이 반응 해석 등의 점도 계측^{10,11)}, 전기분해반응 해석, 전기화학 중합반응 해석, 전기적 흡착 현상 분석, 부식 반응 해석 등의 전기화학 반응 계측¹²⁻¹⁴⁾, 등을 들 수가 있다.

King⁵⁾ 등에 의해, 수정진동자 표면을 가스 흡착성 박막으로 피막시키면, 습도 측정과 탄화수소 가스 농도의 측정이 가능하다는 사실이 보고된 이후, 최근 Gilbault⁶⁾ 과 Chang¹⁵⁾ 등에 의해 가스센서의 연구 개발이 활발하게 연구되고 있으며, 이 가스센서를 응용한 냄새물질의 식별도 크게 주목받고 있다.

수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 역학적 저항이 커서 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나 실제로 있어서 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 Nomura⁷⁾ 등에 의해서 밝혀졌으며, 액체의 종류에 따라 발진주파수가 변화한다는 사실도 밝혀져 액체 크로마토 그래피의 검출기로서 응용도 검토되고 있다.

액체의 물성 즉 점탄성막 측정에 대한 응용은 극히 최근에 연구 보고되고 있지만 실용적인 응용은 필자들에 의해 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정의 지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다¹⁶⁻¹⁹⁾. 이 점성의 변화를 측정함으로써 켈화 반응의 측정이나 고분자의 상전이도 측정할 수 있다.

필자들은 위의 기본 개념들을 이해할 수 있도록 총설도 몇 편 소개한 바 있으며²⁰⁾, 또한 Q.C.A.와 SAW(Surface Acoustic Wave) 디바이스를 이용하여 액정, 지질 다중 이중막, Langmuir - Blodgett (LB)막 등의 상전이 현상을 연구한 바 있다²¹⁻²³⁾.

본 논문에서는 폴리피롤 전기 중합막의 중합과정에서의 동특성의 변화를 Q.C.A.의 공진저항과 공진주파수를 동시에 측정하여 분석하였으며, 중합된 막의 이온 이동에 따른 동특성 변화도 Q.C.A.의 공진주파수와 공진저항의 변화를 측정하여 분석하였다.

2. 이론적 배경

2-1 수정진동자 표면의 중량변화와 공진주파수 변화의 상관관계

수정판의 양면에 전극을 부착하여 교류 신호를 인가하면 수정판은 그 고유 진동수로 공진하며 AT-cut 수정진동자의 경우, Fig.1 에서와 같이 두께 방향의 진동모드로 진동한다. 수정진동자가 수평방향으로 진동하는 모델에서 수정진동자 표면의 중량변화에 대한 공진주파수의 변화의 관계가 Sauerbrey¹⁾에 의해 식 (1)과 같이 유도되었다.

$$\Delta F/F = -\Delta m/\rho dA \quad (1)$$

여기서 F:기준주파수, ΔF :주파수 변화, Δm :질량 변화, ρ :수정의 밀도, d: 수정진동자의 두께, A:수정진동자의 표면적이다. 이 식은 Δm (질량변화)가 ρdA (수정의 중량)에 비하여 충분히 작을 경우, 적용된다고 알려져 있다.

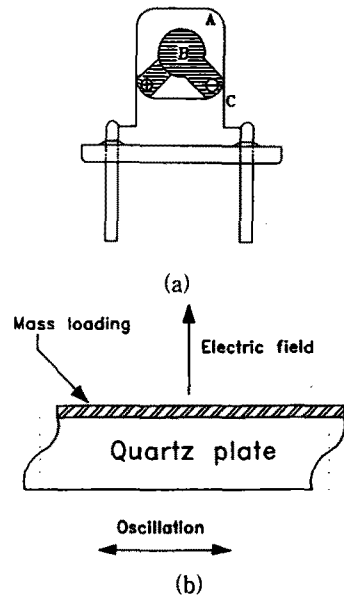


Fig. 1. AT-cut quartz crystal (a) and its shear vibration model (b).

A. quartz crystal B. electrode C. lead wire

2-2 수정진동자 표면의 점탄성 변화와 공진저항과 공진주파수 변화의 상관관계

수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 역학적 저항이 커서 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나,

액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하며, 또한 액체의 종류에 따라서도 발진주파수가 변화한다는 사실이 실험적으로 밝혀졌다.

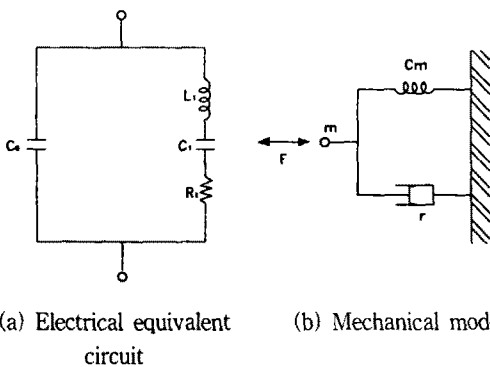
수정진동자의 표면이 액체와 접하여 진동하는 경우, 용액이 갖는 점성 때문에 용액과 수정진동자 표면 사이에는 전단응력에 의한 역학적인 저항이 생기고, 이 역학적인 저항이 일종의 질량 부하 작용을 하여서 공진주파수도 변화하게 된다. 액체 중의 횡 방향으로 탄성 진동을 하는 평판모델로 부터 액체와 접한 수정진동자의 발진주파수 특성은 Kanazawa²⁾ 등에 의하여 식 (2)와 같이 유도되었다.

$$\Delta F = -F^{3/2}(\eta\rho_L/\pi\rho_Q)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 F:발진주파수, ΔF :발진주파수 변화, η :액체의 점성, μ :수정의 탄성, ρ_L :액체의 밀도, ρ_Q :수정의 밀도이다.

액체와 접한 수정진동자의 발진주파수 변화 ΔF 는 $(\rho_L \eta)^{1/2}$ 에 비례하여 변화하며 이 관계식은 실험적으로 얻은 결과와도 잘 일치하며 수정진동자 표면위에 탄성막이 형성된 경우에는 용액속에서도 기체 중에서도 마찬가지로 식 (1) 을 적용할 수 있다.

널리 알려져 있는 수정진동자의 전기적 및 역학적 등가 회로(Fig.2) 로 부터 역학적인 저항은 전기적인 저항에 대응할 수 있다. 수정진동자의 전기-역학 변환 모델로 부터 수정진동자의 전기적 등가회로 정수를 역학적 모델로 부터 산출함으로써, 수정진동자의 주파수 특성에 영향을 미치는 여러가지 인자들을 정량적으로 분석할 수 있다¹⁷⁻¹⁹⁾.



(a) Electrical equivalent circuit (b) Mechanical model

Fig. 2. Electrical equivalent circuit of At-cut quartz crystal(a) and its mechanical model(b).

수정진동자의 직렬 전기적 등가회로와 역학적인 등가회로 모델로 부터, 공진상태에서 점성변화를 표시하는 수정진동자의 공진저항 R1 은 다음과 같이 표시된다.

$$R_1 = (2\pi F \rho_L \eta)^{1/2} A/k^2 \quad (3)$$

여기서 η 는 액체의 점성, ρ_L 은 액체의 밀도, A는 수정진동자의 표면적, k는 전기-기계 변환 계수이다.

식 (1),(2),(3) 에서, 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 비교함으로써 용액의 점도와 밀도의 변화를 다음의 식 (4)와 같이 고찰할 수 있음을 알 수 있다.

$$\eta\rho_L = C_1 \frac{\Delta F^2}{F^3} = C_2 \frac{R_1^2}{F}, \quad (C_1, C_2 \text{ 는 상수}) \quad (4)$$

2-3. 박막의 점탄성 변화와 수정진동자 주파수 특성과의 상관관계

수정진동자의 공진저항은 새로운 개념으로 최근 박막의 동특성 분석에서 주목받고 있다.

공진저항은 수정진동자 표면에서 역학적 저항에 의한 진동에너지 손실을 의미한다. 수정진동자의 표면에 특성의 박막이 피막되었을 경우의 전형적인 진동모델과 공진주파수 변화와 공진저항 변화의 상관관계를 각각 Fig. 3 과 Fig. 4 에 도식하였다.

Fig. 3(a)는 탄성박막을 피막한 수정진동자가 공기 중에서 진동하는 경우의 진동모델이다. 탄성박막이 피막되어 공기중에서 진동하는 경우에는, 진동에 의한 역학적 저항을 무시할 수 있기 때문에 에너지 손실이 없이 진동한다. 즉, 탄성박막의 중량증가만이 질량부하효과를 나타내기 때문에 식(1)에 준하여 공진주파수가 변화한다. 그러나 수정진동자의 진동에 따른 역학적 저항은 무시되므로 공진저항은 변화하지 않는다. 따라서, 공진주파수 변화와 공진저항의 정성적인 상관관계는 Fig. 4(a) 와 같이된다. 또한 탄성박막이 피막된 경우에는 용액중에서도 식 (1) 을 적용할 수 있다.여기서 탄성박막의 피막에 의한 단순한 질량변화는 공진저항의 특성변화와는 무관하다는 사실을 알 수 있다.

Fig 3(b)는 수정진동자가 액체와 접하여 진동하는 경우의 진동모델이다. 이 경우 수정진동자는 전단응력에 의해 진동할 때 역학적 저항을 받아 진동에너지 손실을 하게 된다. 진동에너지는 Fig 3.(b) 와 같이 평균

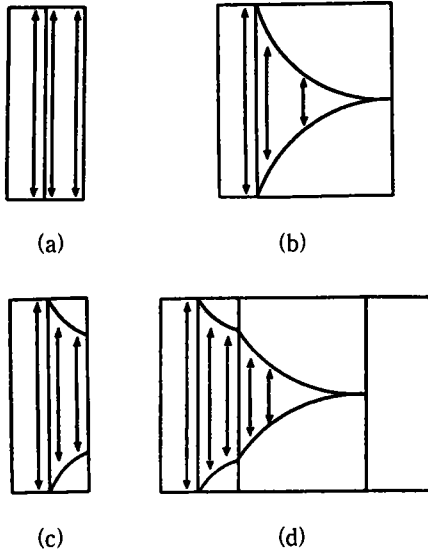


Fig. 3. Schematic diagram of shear vibration of AT-cut quartz crystal.
 (a) coated with elastic film (b) in contact with liquid (c) coated with viscoelastic film (d) coated with viscoelastic film and in contact with liquid.

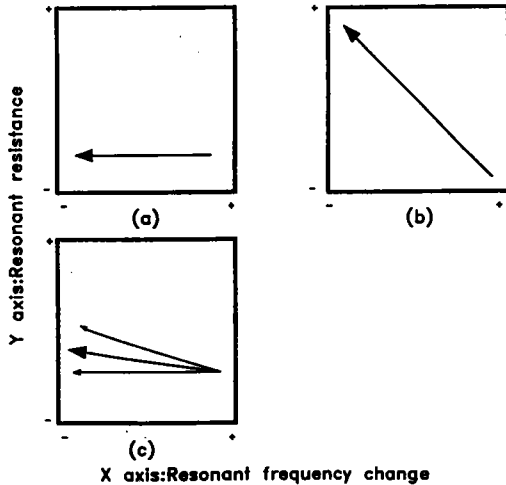


Fig. 4. Quantitative relation between the resonant frequency shift and resonant resistance of AT-cut quartz crystal for (a) elastic film deposition, (b) viscosity change of contacting liquid and (c) viscoelastic film deposition.

에서의 거리에 비례하여 감소하게 된다. 역학적 저항에 의한 진동에너지의 감소는, 용액에 의한 일종의 질량부하효과로 작용한다. 이에 따른 공진주파수와 공진저항은 식 (2)와 (3)에 준하여 변화한다. Glassford²⁴⁾의 수정표면 위의 액체적하 실험에서 역학적 저항에 의한 진동에너지 손실에 따른 질량부하 효과는 $\Delta m = l \rho_L A$ 으로 유도되었다. 여기서 l 은 용액에 의한 역학적 저항이 수정진동자에 영향을 미치는 점성 침투깊이(viscous penetration depth) $l = (\eta / \pi \rho_L F)$ 로 정의된다²⁴⁾. 본 식의 Δm 을 식 (1)에 대입하면 식 (2)가 유도된다. 식 (2)와 (3) 모두가 $(\rho_L \eta)^{1/2}$ 의 함수이기 때문에 유도된 식 (4)로부터 알 수 있는 바와 같이 공진주파수 변화와 공진저항 변화의 상관관계는 다음 식 (5) 및 Fig. 4 (b)와 같이 선형성을 나타낸다.

$$\frac{\Delta F}{F} = -C_3 R_1, \quad (C_3 \text{ 는 상수}) \quad (5)$$

Fig. 3(c)는 점탄성막을 피막한 수정진동자가 공기 중에서 진동할 때의 진동모델로 부분적으로 Fig. 3 (a)와 (b)를 겹친 형식을 보인다. 점탄성막이 피막되어 진동할 경우, 진동에 있어서 역학적 저항은 막의 점성때문에 막의 두께만큼 증가되고, 이에 따라서 진동에너지도 막의 두께에 비례하여 감소하게 된다. 이와 같은 결과는 Crane의 점탄성막이 피막된 수정진동자에 대한 이론적인 고찰에 의해 제시된 바 있다. 본 모델은 점탄성 박막의 두께가 증가하면, 증량증가 뿐만 아니라, 박막의 점성에 의한 역학적 저항 때문에 유도되는 질량부하효과가 상승작용하여 공진주파수는 감소하고 공진저항은 증가한다. 따라서 이를 공진주파수 변화와 공진저항 변화와의 상관관계로 나타내면 Fig. 4(c)와 같다.

Fig. 3(d)는 점탄성막을 피막한 수정진동자가 용액과 접하여 진동할 때의 진동모델로 Fig. 3 (b)와 (c)를 겹친 형식을 보인다. 이와 같이 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 분석함으로써 다양한 물성의 박막의 유연학적 동특성을 해석할 수 있다.

3. 실험방법

진기 중합하면서 수정진동자의 공진주파수와 공진

저항을 동시에 측정하는 분석장치와 원리도를 Fig. 5 에 도시하였다.

발전회로의 출력측에서 수정진동자에 교류신호 V_i 가 입력되었을 때, 수정진동자의 다른 한 편의 단자 신호의 진폭 V_q 는 수정진동자의 공진저항 R_q 와 발전회로의 입력 임피던스 R_i 에 의해 식(6) 과 같이 계산된다.

$$R_q = (V_i / V_q - 1) R_i \quad (6)$$

여기서 R_i 는 발전회로 자체의 임피던스로 일정한 값을 가지며 발전회로에서 수정진동자에 거의 일정한 전위 V_i 를 공급하기 때문에 V_q 만 측정하면 공진저항 R_q 를 간단히 계산할 수 있다²⁰⁾.

실험 장치로는 포텐시오스타트 (Solartron, Model 1286), 수정진동자분석기 (Q.C.A. 917 Seiko, EG & G) 를 사용하였으며 분석결과는 IEEE 488 interface로 연결된 Micro - computer (NEC, Model PC-9801)로 처리하였다. 참조전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였고, 대극은 $1.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$ 의 백금전극을 사용하였으며 작용전극으로는 ITO 전극을 피막한 AT-cut 수정진동자를 사용하였다.

AT-cut 수정진동자는 9 MHz 의 공진 주파수를 가진 수정판 양면에 ITO 를 스퍼터링법으로 2,500 nm 피막시킨 다음, 역학적 저항을 줄이기 위해 피막된 ITO 전극을 세라믹 튜브에 주입하여 500 °C 에서 90 분간 열처리 하였고, 또한 광학적 투명성과 응답의 안정성을 높이기 위해 150 °C 에서 30 분 동안 열처리를 하여 제작하였다. 수정진동자 전극의 면적은 0.2 cm^2 이고 ITO 전극피막 후의 공진주파수는 8.99 MHz 였다.

피롤과 그 밖의 다른 시약은 모두 Wako Pure Chemical의 특급시약을 사용하였고 증류수는 2차 증류수(Yamato auto still) 를 사용하였다.

Fig. 6 은 용액중의 분석용 수정진동자의 봉합셀의 구조를 도시한 것으로, 수정진동자의 한 쪽면만 전해용액과 접하여 반응하도록 설계되어 있다.

수정진동자를 봉합셀에 장착시킨 다음 0.1 mol $KClO_4$ 의 전해질에 피롤 단량체를 혼합하여 피롤의 농도가 0.1 mol 이 되게 하여, 0.1 mA/cm^2 의 정전류로 250초 동안 전기중합하면서 피롤막이 중합될 때의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 분석하였다.

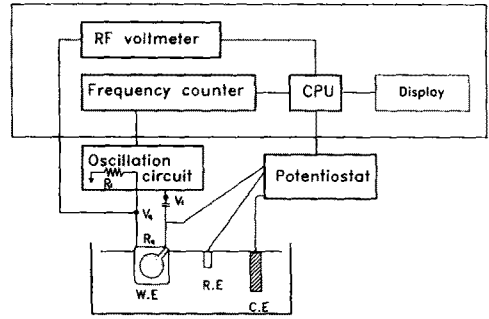


Fig. 5. Schematic diagram of experimental system measuring resonant frequency and resonant resistance for electrochemical experiment.

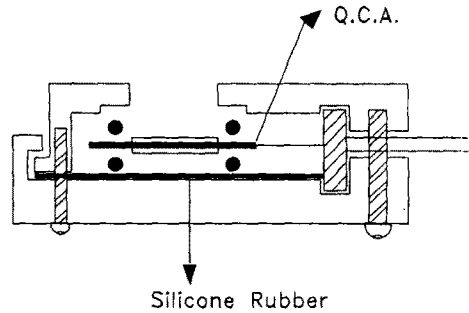


Fig. 6. Schematic diagram of Q.C.A. cell for electrochemical polymerization process.

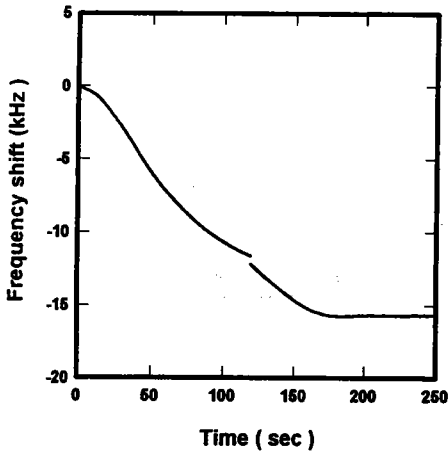
또 폴리피롤을 17,000 ng 정도 전기중합한 수정진동자를 0.1 mol $KClO_4$ 전해질에 넣어 전위주사속도 50 mV/sec, 주사전위 범위를 -400 mV 에서 600 mV (vs Ag/AgCl) 로 하여 2회 전위주사하였을 때의 전위에 따른 전류, 공진저항, 공진주파수 변화를 동시에 측정하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

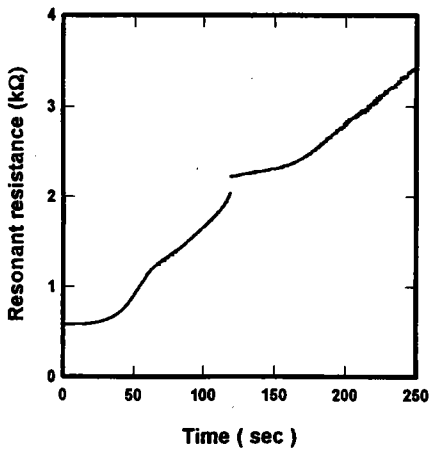
0.1 mol $KClO_4$ 전해질, 0.1 mol 의 피롤용액을 0.1 mA/cm^2 의 정전류로 전기중합하였을 때 중합시간에 따른 공진주파수 변화와 공진저항의 변화를 Fig. 7 에 도시하였다.

Fig. 7(a) 에서 수정진동자 표면에 피롤이 전기중합하여 감에 따라 공진주파수가 감소하다가 중합시간

160 초, 중합량 17,000 ng 정도가 되면 공진주파수 변화는 -16 kHz 부근에서 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 이는 ITO 전극을 사용하였을 경우 피롤이 17,000 ng 이상 중합되어 누적되면 ITO 전극의 활성점(activated cite)의 부족으로 인하여 더 이상의 피롤 중합이 일어나지 않는 것으로 사료된다. Fig. 7(b)에서 피롤의 중합개시 약 50 초 까지는 공진저항이 0.6 kΩ 근처에서 변하지 않지만, 50 초 이후 변곡을 보이면서 증가하였고, 또한 피롤의 중합이 완료된 후에도 250초에 공진저항은 3.4 kΩ 까지 계속 증가하였다. 이 현상



(a)



(b)

Fig. 7. Typical response of AT-cut quartz crystal during electrochemical polymerization of polypyrrole.

- (a) Resonant frequency shift with time
(b) Resonant resistance shift with time

은 음이온의 도핑과 함께 전해용액이 피롤막 속으로 침투해 들어와서 피롤막을 팽윤시키기 때문에 막이 점성적으로 변하여 공진저항을 증가시키는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 그리고 공진 주파수가 정상상태에 도달하기 까지 중합량 12,000 ng 정도에서 공진주파수와 공진저항 모두 불연속적인 변화를 하는데, 이는 균일한 박막이 수정진동자 전면에 피막된 후, 다시 중합됨으로써 일어나는 현상이라고 사료되지만 보다 면밀한 검토가 있어야 할 것으로 생각된다. 그리고 이러한 중합시간에 따른 변화는 중합조건에 따라 약간의 변화가 있었지만 동일한 경향을 나타내었다.

이들 상호관계를 유변학적 측면에서 보다 상세히 해석하기 위하여 공진주파수 변화와 공진저항 변화의 관계를 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8을 보면, 반응초기 공진주파수가 약 5 kHz 변화할 때까지는 피롤이 수정진동자의 표면에 탄성막의 형태로 중합되기 때문에 공진주파수는 변화하지만 공진저항은 0.7 kΩ으로 거의 일정하다. 그 이후, 박막을 형성한 폴리피롤막 속으로 음이온과 전해질 용액이 침투해 감에 따라 중합막이 탄성막에서 점점 점탄성막으로 변하기 때문에 공진주파수와 공진저항이 동시에 $-1.5\Omega/\text{Hz}$ 의 평균기울기로 변화한다. 하지만 약간의 변동이 있는 것은 Fig. 3에 나타난 것과 같이 전해용액속에서 수정진동자의 진동운동이 복잡한 양상을 나타내기 때문으로 사료된다. 일정 공진주파수 -17 kHz에서는 공진저항이 2.3 kΩ에서 3.5 kΩ으로 증가하였다.

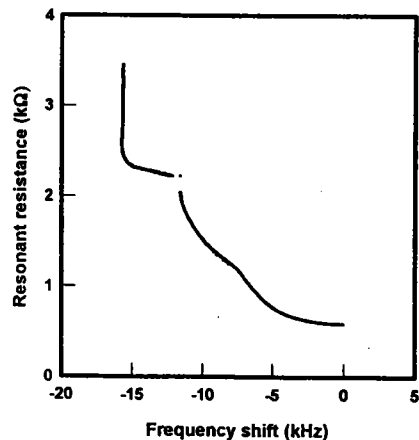


Fig. 8. Resonant frequency vs. resonant resistance with time for electrochemical polymerization of polypyrrole.

Fig. 9 에 피롤을 0.1 mA/cm^2 의 정전류로 중합시간 250 초, 중합량 17,000 ng 정도 전기중합한 수정진동자를 0.1 mol 전해질 용액에 넣어 전위주사속도 50 mV/sec , 주사전위범위를 -400 mV 에서 600 mV (vs Ag/AgCl) 로 하여 2회 전위주사하였을 때의 전위에 따른 전류, 공진저항, 공진주파수 변화를 측정하여 나타내었다.

Fig. 9 (a) 의 전위-전류 곡선에서 전위의 상한 600 mV 와 하한 -400 mV 에서 전위주사에 따른 산화, 환원반응이 나타나지 않으므로, 전위의 변화에 따라 전류가 거의 일정하여 중합 피롤막 자체가 안정하다는 사실을 알 수 있었고, 특정 전위범위 내에서 약 0.2 mA 폭의 V-I 이력현상을 보여주었다. 이와 같은 결과는 전위주사를 20회 이상 반복 실험하여 얻었다.

Fig. 9 (b) 의 전위-공진주파수 곡선에서 전위가 양의 값으로 이동함에 따라 공진주파수가 -1.2 Hz/mV 감소하며 100 Hz 쪽 미만의 V-F 이력현상을 보여주고 있음을 알 수 있는데 이는 음이온 전하의 이동에 따른 질량부하효과에 의한 것으로 사료되며 피롤 중합막의 중량비로 6% 정도의 질량부하효과를 나타내었다.

Fig. 9 (c) 의 전위-공진저항 곡선에서 전위가 양의 값으로 이동함에 따라 저항이 평균 $180 \Omega/\text{V}$ 의 기울기로 증가함을 알 수 있으며 50Ω 변화내의 V-R 이력현상을 보여주고 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 음이온과 전해질 용액의 이동에 따른 중합 피롤막의 점탄성과 구조가 변화하기 때문이다. 특히, 중합피롤막의 경우에는, 막의구조와 점탄성 변화에 직접적인 영향을 미치는 인자가 음이온이라는 사실이 알려져 있으며²⁰⁾ 본 실험에서도 ClO_4^- 이온 이동에 따라 저항이 증가한 것으로 사료된다.

이들 상호 관계를 상세히 해석하기 위해서 Fig. 10 에 전위변화에 따른 공진주파수와 공진저항과의 관계를 도시하였다. Fig. 9 (c) 와 Fig. 10 을 상호 비교하여 보면, 전위가 양으로 이동하면 주파수 변화에 따라 공진저항이 선형적으로 변화하는 점탄성막이 되었다가 전위가 음으로 이동하면 주파수 변화에도 공진저항이 거의 변화하지 않는 탄성막으로 변하고 있음을 확인할 수 있다. 평균 기울기는 $-0.15 \Omega/\text{Hz}$ 로 Fig. 4(c) 및 식(5) 와 관련하여 F-R 이력현상은 50Ω 이내였다.

이러한 막의 점탄성의 변화는 양이온과 음이온의 종류에 따라서 변화하며, 또한 막의 점탄성 구조 자체에 의해서도 변화한다고 알려져 있다.

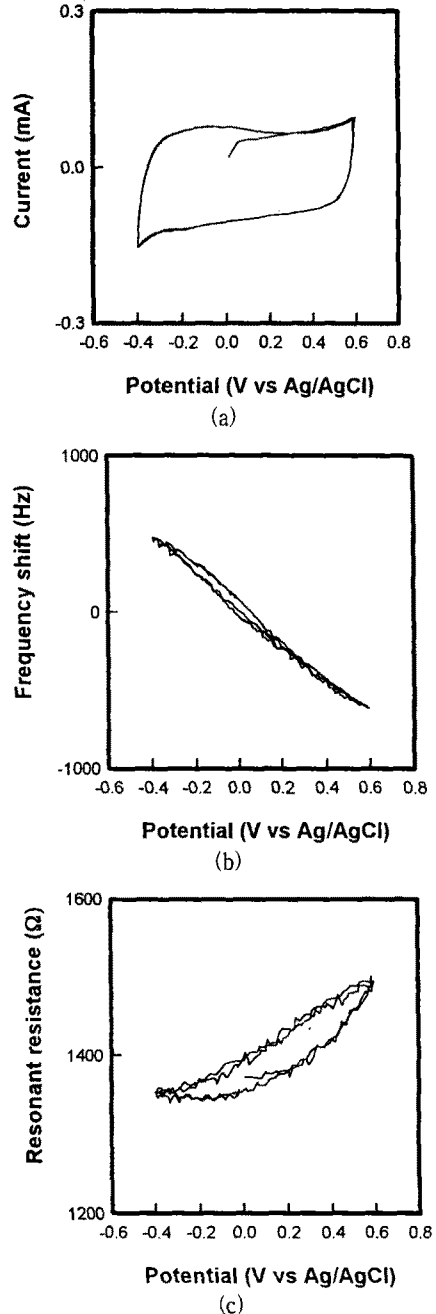


Fig. 9. Cyclic voltammogram on polypyrrole deposited AT-cut quartz crystal in 0.1 mol KClO_4 electrolyte. (a) Current change against potential (b) Resonant frequency shift against potential (c) Resonant resistance against potential.

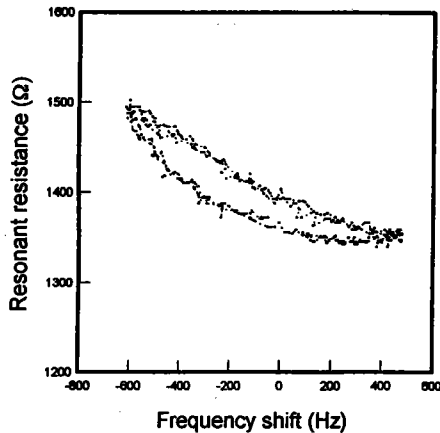


Fig. 10. Resonant frequency shift vs. resonant resistance during cyclic voltammetry of polypyrrole deposited AT-cut quartz crystal in 0.1 mol $KClO_4$ electrolyte.

5. 결론

본 논문에서는 ITO 전극으로 만든 수정진동자의 한 쪽 단면을 작용전극으로 사용하여 수정진동자 표면에 피롤박막을 전기중합하면서 중합과정에서의 공진주파수와 공진저항을 측정하여 해석하였다. 본 연구결과, 피롤이 5,000 ng 이상 중합된 이후 피롤 중합막으로 음이온과 전해질이 침투하여 중합막이 탄성막에서 점탄성막으로 변함을 알 수 있었다. 17,000 ng 중합된 피롤막을 -400 mV 에서 600 mV (vs Ag/AgCl) 로 전위주사시켜 가면서 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 측정하여 분석한 결과, 피롤중합 박막에 ClO_4^- 이온이 침투함에 따라 중합막이 탄성막에서 점탄성막으로 변함을 알 수 있었다.

본 연구의 결과 Q.C.A. 를 이용하여 전도성 고분자의 중합과정과 중합막의 전하이동에 따른 유변학적 변화를 분석할 수 있다는 사실을 확인하였고 앞으로 각 방면에서 더욱 광범위한 응용이 기대되어진다.

감사의 글

본 실험에 관한 장치와 Q.C.A. 를 제공하고 많은 기술적인 자문을 주신 Seiko 전자 기술본부 여러분께 감사드리며, 본 연구의 일부는 한국과학기술원 생물공정 연구센터의 일반연구비와 학술진흥 재단의 자유공

문과제 연구비로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. Sauerbrey, Use of a quartz vibrator from weighing thin film on a microbalance, *Z. Physik*, 155, pp.206, 1959.
- [2] K. K. Kanazawa and J.G.Gordon II, The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid, *Anal.Chim.Acta*, 175, pp.99, 1985.
- [3] H. E. Hager, Fluid property evaluation by piezoelectric crystal operating in the thickness shear mode, *Chem.Eng.Commun*, 43, pp.25, 1986.
- [4] H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, Computation of equivalent circuit parameters of quartz crystal in contact with liquids and study of liquid properties, *Anal.Chem.*, 60, pp.2142, 1988.
- [5] W. H. King, Analytical uses of the piezoelectric crystal, *J. Anal. Chem.*, 36, pp.1735, 1964.
- [6] J. Hlavay, G. G. Guilbault, Application of the piezoelectric crystal detector in analytical chemistry, *Anal. Chem.*, 49, pp.1890, 1977.
- [7] T., Nomura, T. Nagamune, Internal electrolytic determination of silver in solution with a piezoelectric quartz crystal, *Anal.Chim.Acta*, 131, pp.97, 1981.
- [8] H. Shons, F. Dorman, J. Najarian, An immunospecific microbalance, *J. Biomed.Mater. Res.*, 6, pp.565, 1972.
- [9] H. Muramatsu, J. M. Dicks, E. Tamiya, I. Karube, Piezoelectric crystal biosensor modified with protein A for determination of immunoglobulins, *Anal.Chem.*, 59, pp.2760, 1987.
- [10] H. Muramatsu, M. Suzuki, E. Tamiya, I. Karube, Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amoebocyte lysate, *Anal.Chim. Acta.*, 215, pp.91, 1988.
- [11] H. Muramatsu, M. Suzuki, E. Tamiya, I. Karube, Quartz crystal gelation detector for the determination of fibrinogen concentration, *Anal.*

- Chim. Acta., 217, pp.321, 1989.
- [12] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, Spectro-electrochemistry and electrochemical preparation method of prussian blue modified electrode, J. Am. Chem. Soc., 104, pp.4767, 1982.
- [13] E. S. Grabbe, R. P. Buck, O. R. Melroy, Cyclic voltammetry and quartz microbalance electrogravimetry of IgG and anti-IgG reactions on silver, J. Electroanal. Chem, 59, pp.2760, 1987.
- [14] S. Bruckenstein, M. Shay, An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at a gold electrode, J. Electroanal. Chem. Intergacial Electrochem, 280, pp.73, 1985.
- [15] S. M. Chang, Y. Iwasaki, M. Suzuki, E. Tamiya, and I. Karube, Detection of odorants using an array of piezoelectric crystal and neural-network pattern recognition, Anal. Chim. Acta, 249, pp.323, 1991.
- [16] H. Muramatsu, M. Suda, T. Ataka, A. Seki, E. Tamiya, I. Karube, Piezoelectric Resonator as a chemical and a biochemical sensing device, Sensors and Actuators, A21-A23, pp.362, 1990.
- [17] X. Ye, H. Muramatsu, K. Kimura, T. Sakuhara, T. Ataka, In-situ studies on the adsorption behavior of odorants at lipid membranes and membrane potential response, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electro Chem., 314, pp.279, 1991.
- [18] H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, Odorant recognition using quartz resonator coated with a mixed film of a asolectin and cholesterol and monitoring the viscoelastic change of the film, Anal.Chim.Acta., 251, pp.135, 1991.
- [19] H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara, T. Ataka, In-situ monitoring of microrheology on electrochemical deposition using an advanced quartz crystal analyzer and its application to polypyrrole deposition, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electro Chem., 322, pp.311, 1992.
- [20] 장상목, 村松宏, 수정진동자를 이용한 계측기술, 생물공학 News, 2(1), pp.60, 1995.
- [21] Y. Okahata, H. Ebato, Application of a quartz-crystal microbalance for detection of phase transition in liquid crystal and lipid multibilayer, Anal. Chem, 61, pp.2185, 1989.
- [22] Y. Okahata, K. Kimura, K. Ariga, Specific adsorption of bitter substance on lipid bilayer coated piezoelectric crystals, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 111, pp.1363, 1987.
- [23] S.M. Chang, B. Ebert, E. Tamiya and I. Karube, Development of chemical vapour sensor using SAW resonator oscillator incorporating odorant receptive LB films, Biosensors and Bioelectronics, 6, pp.293, 1991.
- [24] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Fluid Mechanics, Pentagon, Oxford, pp.88, 1959.

 著 者 紹 介

장 상 목

「센서학회지 제3권 제2호」 논문94-3-2-05, p.39 참조.
 현재 동아대학교 화학공학과 조교수

김 종 민

「센서학회지 제3권 제2호」 논문94-3-2-05, p.39 참조.
 현재 동아대학교 화학공학과 박사과정

장 용 근

「센서학회지 제3권 제2호」 논문94-3-2-05, p.39 참조.
 현재 한국과학기술원 화학공학과 부교수



村 松 宏

1976년~1980년 일본 동경농공대 졸업(학사). 1980년~1982년 일본 Tokyo Institute of Technology (공학석사). 1991년 일본 동경대학 RCAST(공학박사). 1982년~현재 Seiko전자 기술본부 연구원

安宅龍明

현재 Seiko전자 기술본부 부장