

화학센서를 위한 유기 용해성이 좋은 도전성 고분자가 포함된 전체 고체상태 이온 선택성 전극에 대한 연구

김중일 · 박정호 · 장 원 · 허 민 · 나영호* · 신재호 · 김도영* · 엄환섭* · 이상우 · 김인태†

†광운대학교 화학과, *광운대학교 전자바이오횰리학과

(2013년 5월 16일 접수; 2013년 6월 25일 수정; 2013년 6월 25일 채택)

All-Solid-State Ion-Selective Electrodes With Organic Solvents Soluble Conducting Polymer for Chemical Sensor

Joong-Il Kim · Jong-Ho Park · Won Jang · Min Heo · Young-Ho Na* · Do-Young Kim*

Jae-Ho Shin · Hwan-Sub Um* · Sang-Woo Lee · In-Tae Kim†

†Department of Chemistry, Kwangwoon University 139-701, Korea

*Department of Electrical and biological physics, Kwangwoon University 139-701, Korea

(Received May 16, 2013 ; Revised June 25, 2013 ; Accepted June 25, 2013)

요 약 : Carbazole, EDOT 와 benzobisthiazole이 포함되어진 새로운 전도성 고분자의 합성 및 특성을 유기 분광학적인 방법으로 규명하였다. 포텐티오메트릭 이온 선택성 막 전극들은 넓은 감응범위 ($10^4 \sim 10^7$)와, 시료의 혼탁도에 영향을 주지 않으며, 빠른 감응 시간과 소형화가 쉬운 이유로 병원, 환경과 산업 현장에서 널리 이용되고 있다. 이 전극의 막에는 강한 흡착과 열적인 안정성에서 뛰어난 상온에서 경화시킨 (RTV)-타입 실리콘 고무가 사용되었다. 불행하게도, 이 실리콘 고무 기반의 전극의 높은 막 저항(PVC 기반의 것과 비교하여 $10^2 \sim 10^3$ 배 더 높은 수치)이 응용에 제한이 되어 왔다. 여기에서 우리는 실리콘 고무 막에 전도성 고분자를 첨가 하여 막 저항이 줄어든 새로운 고체 전극을 구현하였다.

주제어 : 화학센서, 전도성 고분자, 안정도, 전극

Abstract : New conducting polymers containing heterocyclic ring with carbazole, EDOT and benzobisthiazole were synthesized and characterized by organic spectroscopic methods. Potentiometric ion-selective membrane electrodes (ISMEs) have been extensively used for ion analysis in clinical, environmental, and industrial fields owing to its wide response range (4 to 7 orders of magnitude), no effect of sample turbidity, fast response time, and ease of miniaturization. Considerable attention has been given to alternative use of room temperature vulcanizing (RTV)-type silicone rubber (SR) owing to its strong adhesion and high thermal durability. Unfortunately, the high membrane resistance of SR-based (ISMs) (2 to 3 higher orders of magnitude

†Corresponding author : (E-mail : itkim@kw.ac.kr)

compared to those of poly(vinyl chloride)(PVC)-based ones) has significantly restricted its application. Herein we demonstrate a new method to reduce membrane resistance via addition of new conducting polymer into the SR-based ISMs

Keywords : Chemical Sensor, Conducting Polymer, Stability, Electrodes

1. 서 론

전체 고체상태-이온-선택성 전극에 관한 연구는 지난 30년간 거의 모든 포인트 케어장치와 현장 모니터링 분석기에 사용되는 센서의 소형화와 대량 생산 가능한 화학 센서 시스템을 개발하기 위해 적극적으로 실시되어왔다[1,2].

그러나 전체 고체상태 이온 선택성 전극의 신뢰도는 종종 기존의 내부 기준 솔루션 전극보다 열등하다고 알려져 있다. 그들은 용존산소와 이산화탄소에 대한 큰 방해반응과, 고체 기질과 막의 약한 접착력과 제한된 수명 때문에 불안정한 포텐셜 표류를 나타내기 때문이다[3]. 불안정한 포텐셜 표류는 열역학적으로 불분명한 막 / 금속 접합면 때문이라고 알려져 왔으며, 이러한 문제를 개선하기 위한 몇몇의 방법들이 제안되었다. 예를 들면, 포화 혹은 전해질 버퍼를 포함하는 중간상태 하이드로겔 레이어를 사용하거나[4,5], 막 구성요소를 실버-리간드 복합체로[6], 또는 기본 전극에 전도성 고분자를 전기화학적으로 첨가한 것이 있다[7].

이온 선택적 전극은 광범위한 산업, 환경, 그리고 임상 분석을 위해 사용되고 있다. 폴리 염화 비닐은 이온 선택적 막을 준비하는 일반적인 고분자 매트릭스 임에도 불구하고, 전극 표면과의 나쁜 접착력이 결국 센서의 수명을 떨어뜨린다는 점 때문에 전체 고체상태의 센서에서의 유용성은 제한되어 왔다. 폴리 염화 비닐의 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 다양한 금속 전극 표면의 강력한 접착력에 대한 대안으로 실리콘 고무의 사용에 대한 연구에 관심이 모아지고 있다. 그러나 불행히도 이러한 응용성은 주로 실리콘 고무의 높은 막 저항에 의해 발생하는 센서 신호의 극심한 노이즈 때문에 제한되었다.

여기에, 우리는 막 저항을 감소시키기 위해 용해도가 좋은 전도성 고분자를 사용하였다. 더 나아가, 이온-선택성 실리콘 고무 막과 전도성 고분자의 결합은 두가지 다른상, 즉 고분자 감지

막과 금속 전극 사이의 이온-전자 형질 도입이 향상되는 것을 허용한다.

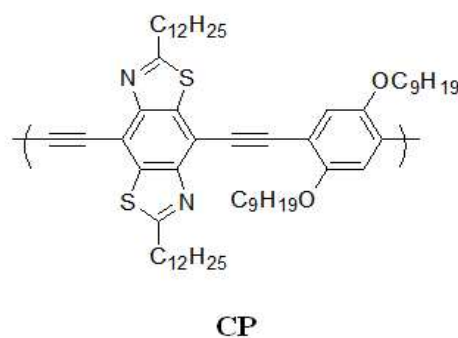


Fig. 1. The synthetic conducting polymer (CP)

2. 실험

콘텐서가 장착된 50mL 등근 플라스크에 2,6-didodecyl-4,8-diethynyl-benzo [1,2-d:4,5-d']bisthiazole (0.3g,0.52mmol),1,4-diiodo-2,5-bis(nonyloxy)benzene(0.32g,0.52mmol), Pd(PPh₃)₄(0)(tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0))(0.03 g, 0.44 μmol, 8.4 mol %), CuI(I)(0.01 g, 0.078 mmol, 15 mol %), triethylamine (6.4 mL, 45.8 mmol)을 넣고 THF 15mL를 넣어주었다. 이 혼합물을 60 °C에서 10시간 동안 교반하였다. 그 후 반응 혼합물을 냉각하고 회전 증발기를 사용하여 THF를 제거해 주었다. 고체 생성물이 얻어졌으며, 에탄올을 사용하여 순수하게 만들어 주었으며 붉은색 고체의 순수한 전도성 고분자를 얻었다. 그 수율은 71% (0.35g) 였다. 합성된 전도성 고분자는 클로로폼, 다이클로로메테인, THF등 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 좋다.

3. 결과 및 고찰

전도성 고분자의 구조분석은 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 등 유기 분광학적 방법으로 이루어졌다. 분자량의 근사치는 THF를 유동상으로 사용한 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정하였고, 전도성 고분자의 무게-평균 분자량(Mw)은 4.8×10^4 에 근접했다. 또한 전도성 고분자의 수 평균 분자량(Mn)은 약 3.2×10^4 였다. 대략적인 분자량에 대한 평균 중합도(DP)는 51 이었다. 겔 침투 크로마토그래피 데이터를 통하여 전도성 고분자가 좁은 분자량 분포와 높은 분자량을 가진다는 것을 명백히 보였다. 전도성 고분자의 전기 전도성은 standard four-probe technique를 사용하여 측정되었다. FeCl_3 도펀트를 사용하여 측정한 결과 $4.25 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 의 전기 전도성을 보였다. 전도성 고분자의 열 중량 분석(TGA; N_2 ; 10/min)은 Fig 2에서 보여주듯이 302 °C에서 약 40%의 중량 감소를 보여준다. Fig 3에서 보여주듯이 전도성 고분자의 UV-vis spectrum은 클로로폼 용매 하에서 485 nm에서 가장 높은 흡수를 보이며 밴드 엣지는 500 nm이다.

평면 형태의 Ag/AgCl 전극은 Fig 4에서 보여주고 있는 패턴으로 알루미늄 팔레트에 실버 페이스트를 스크린 프린팅 함으로써 제작되었으며, 팔레트는 800 °C에서 열적으로 다루고, 절연 필름이 프린트된 금속 전극을 마지막 열처리로 코팅했다[8]. 노출된 실버 전극은 AgCl 레이어를 형성하기 위해 30분 동안 0.1M FeCl_3 에 담겨 놓았다.

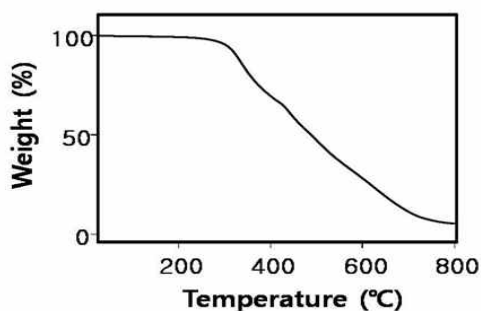


Fig. 2. Thermogravimetric spectrum (TGA; N_2 ; 10/min) of CP

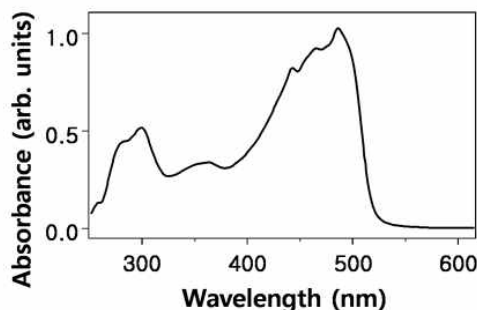


Fig. 3. UV-vis spectrum of CP in CHCl_3

새롭게 합성된 전도성 고분자는 포타슘 이온 선택적 막 전극(ISMs)의 막 저항을 줄이는 고분자로서 적용 여부를 결정하기 위해 실험 되었다. 실리콘 고무 매트릭스 기반의 포타슘 이온 선택성 막이 카테일의 구성요소로 준비되었다. 발리노마이신 4 mg, 실리콘 고무 198 mg(3140 RTV 다우 코닝), potassiumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (KTFPB) 1.3 mg 이 추가적으로 전도성 고분자가 2 mg 있을 때와 없을 때로 나뉘어 도핑되었다. 실리콘 고무 기반의 세포막과 비교하기 위해 발리노마이신 4 mg, 폴리비닐클로라이드 66 mg, potassiumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate(KTFPB) 1.3mg, bis(2-ethylhexyl) sebacate 132 mg 으로 구성된 기존의 폴리비닐클로라이드 기반 이온 선택성 막을 준비했다. 모든 카테일은 0.8 mL의 THF에 녹였다. 포타슘 이온 선택성 막이 코팅된 공압 디스펜서(EFD 모델 1000XL)를 사용하여 센싱 영역(2.5mm^2) 위에 각각 카테일 용액 2mL를 캐스팅 하여 준비하였고, 대기 조건하에서 하루 동안 건조 시켰다. 외부 기준전극으로는 오리온 슬리브 타입의 이중 접합 Ag/AgCl 전극이 사용되었다. 수은 이온 선택성 막과 기준전극 사이의 포텐셜 차이는 16채널 아날로그-디지털 컨버터가 장착된 맞춤형 높은 임피던스가 있는 IBM 호환 컴퓨터를 사용함으로써 측정되었다.

각종 양이온에 대한 동적 응답 및 교정 곡선은 [0.05-M tris(hydroxyethyl)aminomethane (Tris)- H_2SO_4 , pH 7.4] 바탕 전해질에 표준용액을 순차적으로 추가하여 상온하에 교반함으로써 얻어졌다.

Table 1. Potentiometric properties of potassium ion-selective membrane electrodes prepared with different polymer matrix.

Polymer type	Slope, mV/decade	Detection limit (log a_{K^+}), M	Selectivity coefficient, ^a					Noise level, Φ mV/s	Stabilizing time, min
			$M^{z+} = Na^+$	$M^{z+} = Li^+$	$M^{z+} = NH_4^+$	$M^{z+} = Ca^{2+}$	$M^{z+} = Mg^{2+}$		
PVC	56.9	-5.61	-4.03	-4.13	-2.18	-4.49	-4.51	0.067	34.8
SR	56.7	-5.62	-4.19	-4.36	-2.03	-4.76	-4.93	1.407	47.9
SR with CP1	57.5	-5.62	-4.14	-4.30	-1.92	-4.84	-4.94	0.105	24.8

포타슘 이온 선택성 막 전극의 선택성은 5 가지 전이금속 이온 (Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 과 함께 측정되었다.

텐셜 흐름 및 노이즈)은 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 권고를 사용하여 결정 되었다[10].

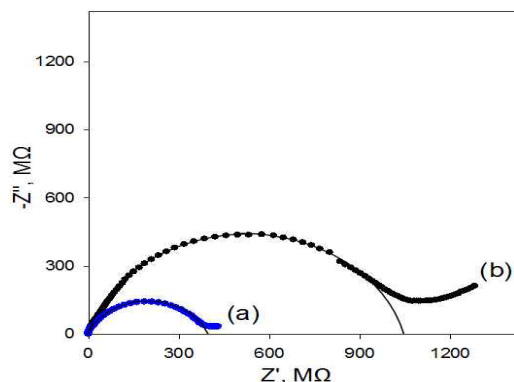


Fig. 4. (Color online) Impedance spectra for all-solid-state potassium ISMs based on a SR matrix (a) with and (b) without CP. Frequency range = 100,000 - 0.01 Hz. Edc = the open-circuit potential (0.2 V). Background solution = 0.1 M KCl.

전위차 선택 계수는 $10^{-1}M$ 의 방해 이온 농도와 맞는 잠재적 방법[9]에 의해 계산되었고, 그 식은 아래와 같다.

$$K_{K^+M^z}^{POT} = (a_{K^+} - a_{K^+}) / a_{M^z}$$

포타슘-이온 활동도가 초기 값 a_{K^+} 부터 a'_{K^+} 까지 증가할 때 포텐셜 변화가 첫 번째로 기록되었다. 방해 이온 활동도 a_{M^z} 에서 같은 포텐셜 변화 값이 관찰될 때 까지 방해용액이 기준 용액에 첨가되었다. 검출 한계, 응답 시간, 안정성 (즉, 포

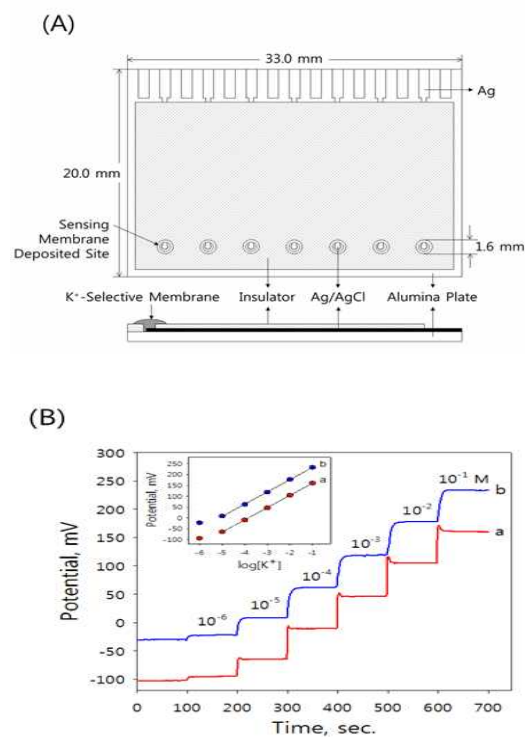


Fig. 5. (Color online) (a) Planar-type multi-array electrodes screen-printed on an alumina plate. (b) Dynamic response and calibration curves (inset) of potassium ion (K^+)-selective membrane electrodes doped (a) with and (b) without CP.

Fig. 5의 (B)와 Table 1 은 포타슘 이온을 향한 두 개의 서로 다른 고분자 매트릭스 (즉, 폴리비닐클로라이드, 실리콘 고무, 전도성 고분자로 도핑된 실리콘 고무)로 준비된 포타슘-이온-선택성 막 전극 센서의 성능을 보여준다. 기울기, 검출한계, 간섭 이온의 선택성, 노이즈 레벨, 그리고 안정화 시간의 측면에서 이온 선택성 전극의 속성을 비교하면 전도성 고분자가 없는 실리콘 고무 이온 선택성 막과 비교했을 때 막 저항이 상당히 감소할 것으로 예상되는 전도성 고분자로 도핑된 실리콘 고무 이온 선택성 막은 최고의 전위차 속성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 상대적으로 별크한 막의 전기적 저항은 다른곳에서 자세히 설명된 방법에 따라 평가되었다[11].

간단하게 이온 선택성 전극 막에 대한 임피던스 기울기 들은 potentiostat/ galvanostat를 사용하여 획득했다. 세포막은 외부 기준으로써 Ag/AgCl 이중접합 전극과 Philips 전극 으로 테스트 되었다. 모든 측정은 막을 0.1M KCl 용액에서 4시간 동안 담가 놓은 후 이루어 졌다. 적용된 싸인곡선의 전압의 진폭과 주파수 범위는 각각 1 V 와 100,000-0.01 Hz 였다. 별크한 막 저항은 나이퀴스트 플롯을 사용하여 계산되었다. 높은 막 저항은 신호 노이즈의 증가와 불규칙적인 포텐셜을 야기할 수 있기 때문에 막 저항이 낮은 막이 주로 선호된다. 참고로 고분자를 도핑하지 않은 실리콘 고무 막은 상당히 높은 전기 저항을 가지고 있다(1000 MW). 그러나 전도성 고분자로 도핑된 실리콘 고무 막은 훨씬 낮은 막 저항을 나타내고(380 MW), 결국 노이즈가 줄어들고 안정화 시간이 좋아진다는 것을 Table 1에서 보여준다.

4. 결 론

1. 우리는 클로로폼, THF, 다이클로로메테인과 같은 유기용매에 대한 용해도가 좋은 전도성 고분자를 합성했다.
2. 새로 합성된 전도성 고분자가 실리콘 고무 매트릭스를 기반으로하며, 기울기, 검출한계, 선택성 특히 향상된 노이즈 수준과 안정화 시간의 관점에서 우수한 센서 성능을 가지는 용매-고분자-포타슘-이온-선택성 전극을 준비하는데 성공했다.

3. 앞으로는 이온 감지 실리콘 고무와 유기용매에 대한 용해도가 좋은 다양한 전도성 고분자 혼합체의 얇은 막을 이용하여 막 저항을 감소시키고, 센서의 안정성, 신뢰도 등의 성능을 향상시키기 위한 연구를 계속 할 예정이다.

감사의 글

본 논문은 국방화생탐지 특화연구센터를 통한 국방과학연구소에서 지원하여 연구하였으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

1. E. Bakker, D. Diamond, A. Lewenstam, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.*, 11 393 (1999).
2. T. P. Henning, D. D. Cunningham, in: G. Ramsay (Ed.), *Commercial Biosensors*, Wiley, NY, Chapter 2 (1998).
3. H. Nam, G. S. Cha, in: V.C. Yang, T.T. Ngo (Eds.), *Biosensors and Their Applications*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, NY, Chapter 18 (2000).
4. H. J. Yoon, J. H. Shin, S. D. Lee, H. Nam, G. S. Cha, T. D. Strong, R. B. Brown, *Sensors and Actuators*, B64 8 (2000).
5. S. Walsh, D. Diamond, J. McLaughlin, E. McAdams, D. Woolfson, D. Jones, M. Bonner, *Electroanalysis* 9 1318 (1997).
6. O. Lutze, R. K. Meruva, A. Frielich, N. Ramamurthy, R. B. Brown, R. Hower, M. E. Meyerhoff, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 364 (1999).
7. J. Bobacka, *Anal. Chem.*, 71, 4932 (1999).
8. J. S. Lee, S. D. Lee, G. Cui, H. J. Lee, J. H. Shin, G. S. Cha, and H. Nam, *Electroanalysis* 11, 260 (1999).
9. Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, and S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.* 72, 1851 (2000).

10. R. P. Buck, E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 66, 2527 (1994).
11. M. E. Poplawski, R. B. Brown, K. L. Rho, S. Y. Yun, H. J. Lee, G. S. Cha, and K. J. Paeng, *Anal. Chim. Acta*, 355, 249 (1997).