

## AC 임피던스 분석법을 이용한 $K^+$ 이온선택성 PVC막 전극 특성

김 용 렬<sup>†</sup> · 안 형 환\* · 강 안 수\*\*

대진대학교 화학공학과, \*충주산업대학 산업안전공학과, \*\*명지대학교 화학공학과  
(1998년 5월 8일 접수, 1998년 7월 2일 채택)

### Electrode Characteristics of $K^+$ Ion-Selective PVC Membrane Electrodes with AC Impedance Spectrum

Yong-Ryul Kim<sup>†</sup>, Hyung-Hwan An\*, and An-Soo Kang\*\*

Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pochön 487-711, Korea

\*Department of Safety Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

(Received May 8, 1998; accepted July 2, 1998)

요 약: 본 연구에서는 임피던스 스펙트럼 분석법을 사용하여 중성운반체로 dibenzo-18-crown-6 (D18Cr6)와 valinomycin (Val)을 이용하여  $K^+$  이온선택성 PVC막 전극의 막과 용액계면에서의 임피던스 특성을 검토하였다. PVC막에 대한 운반체의 종류와 함량, 가소제, 막두께, 기본 전해질의 혼입 (doping) 여부 및 이온의 농도변화 등을 교류임피던스 분석법을 이용하여 측정하였고, 그 결과를 전극특성과 비교·검토하고 PVC막 전극에서의 전달특성을 규명하였다. 교류 임피던스의 특성을 측정하여 중성운반체로 D18Cr6와 Val을 포함하고 있는 PVC막 전극의 등가회로는 막의 벌크저항과 전기이중층 용량을 포함하는 기하학적용량을 병렬로 하고, 용액저항과 직렬로 구성되는 임피던스의 등가회로임을 확인할 수 있었다. 그러나 저농도 및 저주파수 영역에서 약간의 전하 전이저항과 Warburg 저항이 나타나 증폭되는 것을 알 수 있었다.  $K^+$  이온선택성 전극에서 운반체로서 D18Cr6와 Val중 D18Cr6가 기존의 Val보다 전극특성 및 임피던스 특성이 좋았으며 특히 D18Cr6에 기본전해질로 potassium tetraphenylborate (TPB)를 첨가한 경우 이상적인 전극을 제조할 수 있었다. 운반체의 최적 함량은 D18Cr6와 Val의 경우 3.23 wt % 부근이었고, 가소제는 DBP가 가장 적절하였다. 막두께가 얇아질수록 임피던스 특성이 좋아졌으나, 막두께가 최적 막두께 이하로 얇아지면 전극특성이 나빠짐을 알 수 있었다. D18Cr6의 경우  $K^+$  이온에 대한 혼합용액법에 의한 선택계수 서열은 다음과 같았다.  $NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$

**Abstract:** With impedance spectrum measurements, impedance was studied in the interface between sample solutions for  $K^+$  ion selective PVC membrane electrode containing neutral carriers [dibenzo-18-crown-6 (D18Cr6) and valinomycin (Val)]. Response characteristics of electrode were examined by measuring AC impedance spectra that were resulted from the chemical structure and the content of carrier, variation of plasticizer, membrane thickness, doping of base electrolytes, and concentration variation of sample solution. Transport characteristics of PVC membrane electrode were also studied. It was found that the equivalent circuit for the membrane in  $K^+$  solution could be expressed by a series combination of solution resistance and a parallel circuit consisting of the bulk resistance and geometric capacitance of the membrane system. But the charge transfer resistance and Warburg resistance were overlapped a little in the low concentration and low frequency ranges. The carrier, D18Cr6 was best for electrode and impedance characteristics, and ideal electrode characteristics were appeared especially in case of doping of the base electrolyte [potassium tetraphenylborate (TPB)]. The optimum carrier content was about 3.23 wt % in case of D18Cr6 and Val. DBP was best as a plasticizer. As membrane thickness decreased the impedance characteristics was improved, but electrode characteristics were lowered for membrane thickness below the optimum. In the case of D18Cr6, the selectivity coefficients by the mixed solution method for the  $K^+$  ion were the order of  $NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ .

**Key words:**  $K^+$  ion Selective PVC Electrode, Electrode Potential, Dibenzo-18-crown-6, Valinomycin, Selectivity Coefficient, Base Electrolyte

### 1. 서 론

이온선택성 전극은 여러 산업의 시료분석 뿐만 아니라 공정흐름에서 특정한 성분의 조절 등 여러면에서 이상적인 센서이다. 이 전극은 시료의 색깔, 점도 및 현탁액 등에 관계없이 측정할 수 있고 응답속도가 매우 빠르며 넓은 농도 범위를 측정할 수 있는 장점을 갖고 있다[1]. 그러나 아직도 센서의 중요성에 비하여 감응물질의

개발, 막기구의 모델화 및 선택계수에 대한 전기화학적 이론이 해결되지 않은 상태로 보다 체계적인 연구가 필요하다[2,3]. 전기·전자공학에서 전기회로 분석에 사용되어 왔던 임피던스 분석 (impedance spectrum, IS) 방법을 전기화학시스템에 도입하여 부식, 막, 고체이온, 고체전해질, 전도성고분자, 그리고 액-액계면 등의 전기 화학적 전극반응특성에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이온선택성 전극의 전극 응답특성에 관하여 이 방법을 이용한 연구도 활발히 진행 중에 있다[2,4,5]. 임피던스 분석 방법을 통해 두 가지의 중요한 성질을 얻을 수 있다. 첫째는 전해조를 통한 전압 단계 (voltage step)를 가정하여 전해조에서 시간의 변화에 따른 전류를 알 수 있

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yrkim@road.daejin.ac.kr)

고, 둘째는 전류 단계 (current step)를 가짐하여 시간의 변화에 따른 전압을 알 수 있다. 이온선택성 전극의 연구에 있어서 임피던스 방법을 사용하는 가장 중요한 목적은 계면과 벌크 (bulk), 그리고 전하종 전이 (charge-species transfer)의 모델로부터 예측되는 전기적 응답 (electrical response)의 해석이다[2]. 이온선택성 전극에 대해 임피던스 방법을 사용한 칼륨이온에 관한 연구로 Armstrong과 Horvai[6]는 중성운반체로 Val을 사용한 칼륨이온과 나트륨이온의 PVC막 전극을 이용하여 외부에서 전압을 걸어 물/고분자 계면에서의 칼륨이온과 나트륨이온의 반응속도과정에 관하여 연구하여 전류밀도와 선택계수 사이의 관계를 보고하였다. Armstrong[7]은 Val을 사용하여 고주파수 범위 (1 MHz~100 MHz)에서 칼륨이온이 막과 전극 계면에서 빠른 이온교환 반응이 일어나고, 이온교환 전류밀도 (ion exchange current)는  $3 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>이었으며 Nernst 선형응답 범위  $10^{-5}$  M을 얻었다고 보고하였다. 또한 Armstrong 등 [4,8]은 중성운반체로 Val을 이용 전위창 (potential window)을 음전하쪽으로 확장하기 위하여 기본전해질 (base electrolyte)[2,9]로 potassium tetrakis (4-chlorophenyl)borate(KTp-CIPB)를 사용하여, 1 MHz~ $10^3$  Hz의 범위,  $10^2$  M KCl 수용액에서 중성운반체와 칼륨이온의 비를 변화시켜 측정한 결과, 중성운반체와 칼륨의 비율이 0.95~1.06일 때 막과 수용액 사이에서 빠른 이온 교환이 이루어지며, 비율이 1.0인 경우 저주파수 영역에서 확산에 의한 Warburg 임피던스의 경향을 보인다고 발표하였다. 또한 Armstrong과 Nikitas [8]는 Val을 사용한 전극에서 Val과 칼륨이온의 몰비를 0.5~5.0까지 변화시켜 100 kHz~100 Hz범위에서 임피던스를 측정한 결과 벌크 막저항이 낮아지면 해리상수도 낮아지며, 몰비가 1.0일 때 최적값을 갖는다고 발표하였다. 중성운반체로 Val과 기본전해질로 KTpCIPB와 sodium tetraphenylborate를 사용한 PVC막 전극을 사용하여 65 kHz~0.01 Hz의 범위에서 Nahir와 Buck[10,11]은 벌크 막 면적저항이  $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과  $68 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  부근에서 Warburg 임피던스의 특성이 나타나고, 전압이 증가할수록 Warburg의 경향이 커진다고 하였다. 또한 벌크와 계면에서 중성운반체가 부족하면 저주파수 범위의 반원과 Warburg 임피던스가 존재하고, 이온농도구배의 변화에 의해 벌크막저항이 증가한다고 보고하였다.

이상의 연구결과를 비교하여 보면 전형적인 이온선택성 PVC 막 전극에 있어서 막의 조성은 일반적으로 33 wt % PVC, 66 wt % 가소제, 그리고 1 wt %의 중성운반체로 되어 있다. 이 때 가소제의 선택은 전도도, 유전상수 및 용해도인자 (solubility parameter)[12]와 같은 전기적, 물리적 성질에 의해 현탁 또는 에멀전 방법으로 PVC막을 제조할 때 중요한 인자로 작용한다[13]. 그러나 운반체의 함량 변화에 대한 연구는 거의 없었다. 가소제에 관해 임피던스 방법을 사용한 연구로 1,3-diamino-2-hydroxypropane의 거대고리 슈프 염 (Schiff base)을 바륨(II), 구리(II), 납(II)의 착화합물을 이용하여 과염소산 PVC막 전극을 제작한 Masuda 등[14]은 13 MHz에서 5 Hz까지 50 mV의 외부 전압을 가해주며, 가소제로 dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP) 및 dioctyl sebacate (DOS)를 사용하여 0.1~1.0 mm의 막두께 범위에서 측정하였다. 그 결과 벌크 막 저항은 DMP > DEP > DBP의 순으로, 전하저항은 DOS > DOP > DBP의 순으로 감소하며, 가소제의 선택이 막을 통한 이온교환 전류밀도에 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 유전상수가 감소할수록 전류밀도도 감소한다고 보고하였다. 거대고리를 갖는 친지방성 리간드 즉, 운반체 (감응물질)로 크라운 화합물을 이용한 칼륨이온과 칼슘이온선택성 전극에 대해 Armstrong과 Todd [15]는 Val과 프로펠러 크라운 (propeller crown)을 사용하여  $10^{-3}$  M KCl 수용액 전해질 사이에서 측정하였을 때 이온운반체와 칼륨이온의 비가 1.06 이상에서는 1 step의 반응이 일어나고, 0.95~1.06 사이에서 2 step의 전극반응이 일어나며, 1:1인 경우 Warburg 임

피던스의 경향이, 1:2인 경우 Warburg 임피던스의 경향이 나타나지 않으며, 이 때의 전하전지 저항은  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 작게 나타난다고 보고하였다.

이상과 같은 여러 연구자들의 연구결과를 종합해 볼 때 양이온선택성 전극, 특히 K<sup>+</sup>이온에 대해 교류임피던스에 의한 수용액 내에서 막의 벌크저항과 전하전지저항 (charge transfer resistance)에 대해서는 단편적으로 보고되어 있으나, 운반체로 주로 Val과 거대고리 ionophore 등을 사용하였을 뿐 D18Cr6을 이용한 연구는 거의 없을 뿐만 아니라, 운반체의 함량, 가소제 및 막두께의 변화에 대한 한계측정농도 및 방해이온에 따른 선택계수 등을 임피던스 방법에 의하여 연구한 논문은 없었다.

따라서 본 연구에서는 운반체로 D18Cr6과 Val을 이용하여 K<sup>+</sup>이온선택성 PVC막 전극을 제조하여 PVC막 이온선택성 전극에 대한 기본전해질 (base electrolyte)의 혼입여부, 운반체의 종류와 함량, 가소제, 막두께 및 이온의 농도변화에 따라서 교류 임피던스의 특성인 막저항, 전하이중층저항, 전하전지저항 및 Warburg 저항 등을 교류임피던스방법을 사용하여 비교·검토하고 전달특성을 규명하고자 한다.

## 2. 실험재료, 장치 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 시 약

운반체 (감응물질)로 크라운 화합물인 Dibenzo-18-Crown-6 (D18Cr6) (Sigma Chem. Co., 98%)과 valinomycin (Val) (Sigma Chem. Co.)을 이용하였고, 비교 감응물질로 tridodecylamine (TDDA) (Tokyo Kasei Co.)을 이용하여, 피측정 이온인 potassium chloride (Junsei Co., 99%)와 착화합물을 제조하여 사용하였다. 고분자 지지체로 PVC (polyvinyl chloride  $n \approx 1100$ , ISE grade, Junsei Chem. Co.) 및 가소제로 dibutylphthalate (DBP) (Showa Ether Co., 99%)와 dioctyl sebacate (DOS) (Tokyo Kasei Co., 96%), dibutyl sebacate (DBS) (Tokyo Kasei Co., 98%)를 사용하였다. PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran (THF) (Junsei Chem. Co., 99%)이었으며, 양이온 착화합물의 반응성을 향상시키기 위해 base electrolyte로 sodium tetraphenylborate (TPB) (Tokyo Kasei Co., 98%)를 첨가하여 사용하였으며, 이상의 모든 시약은 특급 시제품을 정제하여 사용하였다. 증류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반증류수를 초순수 여과기 Milli-Q (Millipore Co.)로 다시 여과하여 비저항 18.3 S/cm 이상의 초순수를 사용하였다. 칼륨이온 표준용액은 초순수에 진공여과기에서 건조한 KCl을 정확히 평량하여  $10^{-1}$  M KCl을 제조한 후  $10^{-7}$  M까지 초순수로 희석하여 사용하였다.

#### 2.1.2. 양이온 선택성 PVC막 제조

양이온 선택성 PVC막을 제조하기 위해 칼륨이온의 경우 D18Cr6를 막의 조성에 따라 0.06~1.0 g을 chloroform에 용해시킨 후  $10^{-1}$  M KCl용액 100 mL를 250 mL 비이커에 넣고 1시간 동안 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 뷰렛을 이용하여 30분간 정치시켜 유기상의 chloroform용액 (착체형성된 물질)과 수용액 상으로 층분리를 한 다음 필터를 사용하여 유기상층을 주사기로 취한후 수용액상은 버리고 다시 착화합물이 형성된 용액과 같은 양을 넣고 자석 교반기로 교반한다. 이와 같은 방법으로 7~8회 반복하여 착체형성된 유기상층을 초순수로 3~4회 씻어낸 다음 원심분리기로 4500 rpm에서 잔존하는 수분을 제거한 후 건조기에서 25 °C, 24시간 건조하여 칼륨이온 착화합물을 얻었다. 또한 반응성 향상을 위해 위에서 얻은 착화합물에 TPB를 운반체의 함량에 따라  $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$  M을

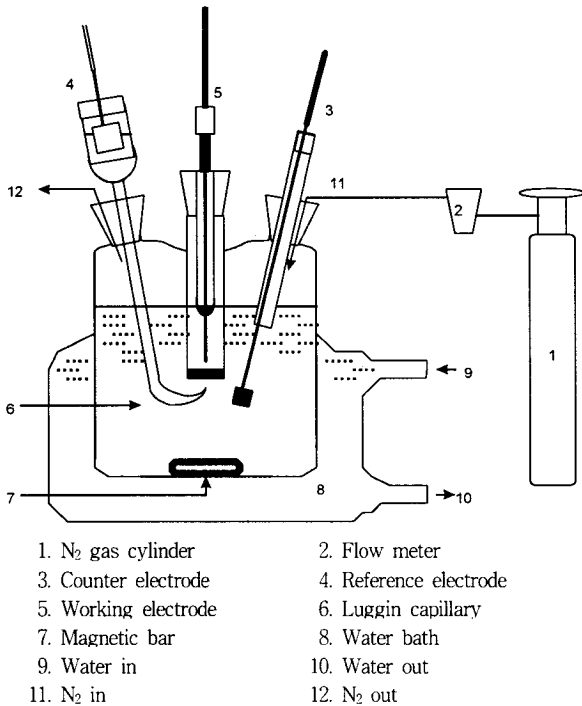


Figure 1. Impedance cell for measuring electrode system.

가해서 D18Cr6의 몰비(0.67:1~2:1)를 변화시켜 가면서 칼륨이온 착화합물을 얻었다.

그리고 칼륨이온 선택성 PVC막을 제조하기 위해 막의 조성 및 막의 두께를 고려하여 THF 20 mL를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC 입자 1 g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후, 가소제에 따라 위에서 얻은 두 가지 착화합물체의 0.1~1.0 g을 차례로 넣고 30~40분간 교반한다. 이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판 위에 놓인 유리링 (내경 30 mm, 높이 30 mm)에 막의 두께를 고려하여 주사기로 부은 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5~6겹 정도 덮은 후 유리판으로 눌러 놓는다. 이렇게 2~3일 실온에서 건조한 막을 디지털 캘리퍼스 (Mitutoyo Co.)를 사용하여 제조된 막의 두께를 열십자로 방향으로 측정하여 평균 막두께를 얻었다[16].

### 2.1.3. 양이온 선택성 전극의 제조

전극통은 완전히 건조된 PVC막을 적당한 크기로 잘라 Figure 1의 5번과 같이 PVC관 (길이 130 mm, 내경 7 mm, 두께 3.5 mm)의 끝부분에 접착제 (25% PVC-THF용액)로 고정시켜, 2시간 정도 건조시킨 다음 PVC막의 가장자리를 내부 용액이 새지 않도록 접착제를 사용하여 완전히 접착시키고 다시 24시간 상온에서 건조시킨 후, 은 전극 삽입시 막의 압력에 의해 파괴되는 것을 방지하고, 내부용액을 일정하게 하기 위해 전극통 하부로부터 50 mm지점에 구멍을 뚫고, 전처리 공정으로  $10^{-1}$  M 수용액에 2, 3일 담그어 둔다.

### 2.2. 실험장치

PVC막 이온선택성 전극의 임피던스 측정용 전해조 장치를 Figure 1에 나타내었다. 모든 전기화학 실험은 3-전극시스템으로 기준전극은 칼로멜 전극, 측정전극은 본 연구실에서 제작한 Ag/AgCl전극을 사용하였으며, 상대전극 (counter electrode)으로 백금망 (Pt gauze, 100 mesh, 25×25 mm)을 연결한 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였다. 이온선택성 PVC 막전극과 임피던스 측정기 및 Potentiostat/Galvanostat (EG&G Co., Princeton Applied

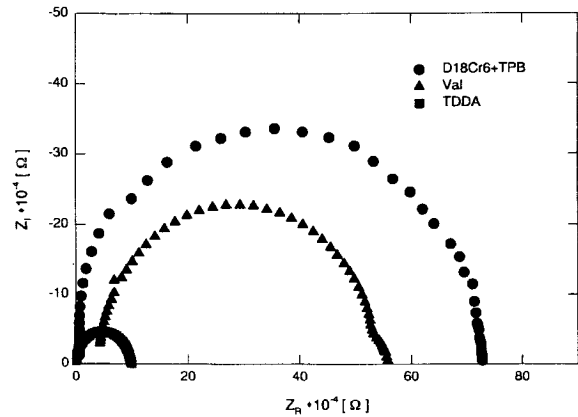


Figure 2. Nyquist plots of cation selective electrodes of D18Cr6, Valinomycin and TDDA.

Research (PAR) model 273A)을 연결한 전기화학 실험장치를 사용하였다. 임피던스의 측정은 Potentiostat/Galvanostat에 S/W로 Windows용 impedance data acquisition card와 computer interface로 AT-GPIB interface card (National Ins., IEEE-488.2)를 사용하여 연결된 Frequency Response Analyzer (FRA) (Solatron Inst. Co., solatron 1260A, 10  $\mu$ Hz~32 MHz, frequency resolution 0.015 ppm, accuracy 0.1%, 0.1%)를 사용하여, 적용전압 10 mV~100 mV로 변화하였으나, 작은 전압에서는 전극반응이 일어나지 않아서 50 mV의 적용전압을 걸어주며 주파수(AC signal 0.01 Hz~100 kHz)를 변화시키면서 측정하였다.

### 2.3. 실험방법

Figure 1의 3구 플라스크에  $25 \pm 1$   $^{\circ}$ C로 일정하게 유지된 항온조에서 전해조에  $10^{-1}$ ~ $10^{-5}$  M 표준용액을 넣고 3-전극 시스템을 연결하여 교류신호로 주파수( $f$ )를 변화 ( $0.01 \text{ Hz} < f < 100 \text{ kHz}$ )시키면서 적용전압 50 mV를 걸어주면서 측정하였다. 또한 산화반응을 방지하기 위해 질소가스를 50 mL/min로 주입하였고, 용액의 농도를 일정하게 유지하기 위해 교반하면서 측정하였다. 이 때 기준전극은 Luggin모세관과 연결하여 사용하였으며, Luggin 모세관과 측정전극과의 거리는 1 mm이하로 하였고, 측정전극과 상대전극은 1 cm의 거리를 유지하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. 운반체의 화학적 구조와 운반체와 $K^{+}$ 몰비의 영향

Figure 2는 운반체의 구조가 서로 다른 경우 임피던스를 측정하는 것이다. D18Cr6는 용액저항,  $R_s$ 도 작고 Warburg현상도 나타나지 않았으나, Val은 저주파 영역에서 Warburg저항과 계면에서 전하이동 현상에 의한 중첩 및 고주파 영역에서 용액저항이 크게 나타났으며 TDDA는 벌크저항이 너무 크게 나타났다. 전극전위 측정에서도 Nernst 기울기등 D18Cr6가 제일 좋은 결과를 나타내었다. 이것은 D18Cr6는 임피던스 측정결과 복소수 평면에서 벌크저항만 나타났으므로 전하반응에 의한 전기이중층용량과 전하전이지항, 흡착과 반응에 의한 전기용량( $C_A$ ) 및 전하의 확산에 의한 Warburg 저항과 Warburg 용량은 없었다. 이것은 막의 계면에서 전하이동 (charge transfer) 저항보다는 전하를 가지고 있는 칼륨이온의 이동도 (mobility)가 크기 때문이다. 즉, 이온의 이동속도가 물질의 농도와 관계없이 율속단계로 볼 수 있다[2]. 그러나 Val의 경우에 저주파 영역에서 조금 편이가 생기는 것은 위에서 언급한 바와 같이 Warburg저항과

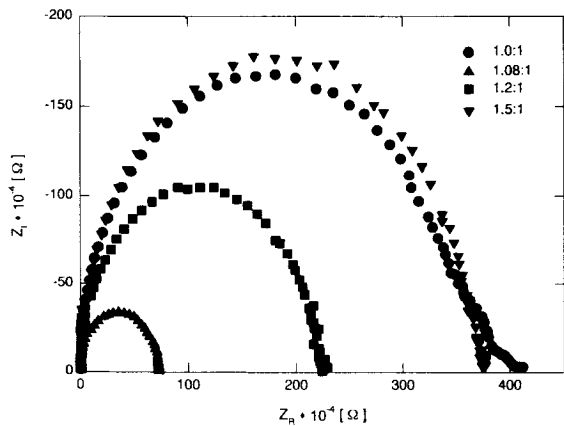


Figure 3. Nyquist plots of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode at various ratio of D18Cr6 and K<sup>+</sup> with TPB. : carrier = 3.23 wt %, samples solution = 10<sup>-2</sup> M KCl.

전하전이지항이 증첩되어 발생하기 때문이다[1,2]. 흡착에 의한 저항은 저주파 영역의 반원 밑에서 왼쪽으로 굽어지는 현상이 있는데 본 연구에서는 나타나지 않았다. 또한 D18Cr6와 Val의 경우 반원의 중심이 약간 상승하였는데 이것은 몇 개의 R, C 병렬회로를 직렬로 연결시 시간상수 (time constant)가 비슷한 경우 증첩되어 상승하기 때문이다. 본 실험에서는 전기이중층용량 (electric double layer capacitance, C<sub>dl</sub>)과 전하전이지항 (charge transfer resistance, R<sub>ct</sub>)이 약간 증첩되었다[2].

Figure 2에서 보듯 운반체의 구조가 서로 다른 이온선택성 전극은 일종의 반도체로서 10<sup>5</sup> ~ 10<sup>6</sup> Ω 범위의 저항을 갖고 있어야 하며[2], 저항과 기하학적 전기용량만으로는 판단하기 어렵고, Nernst 기울기 등 전극특성을 고려하여 판단해야 하지만 본 연구에서는 임피던스 특성과 전극전위 특성이 일치하였다[21]. 이것은 칼륨이온 전극에 대해 운반체로 Val과 D18Cr6를 사용하여 몰비를 1:2로 변화시킨 D18Cr6를 사용한 유일한 연구사례로 Armstrong과 Todd[17]의 연구결과와도 일치하였다. 현재 사용되고 있는 전극은 일본공업규격 (JIS Z8005)에 의하면 25 °C에서 일반용 전극의 경우 저항이 20 MΩ정도[18]인 점을 감안하면, 운반체가 다른 경우 본 실험에서의 D18Cr6를 사용한 전극이 이상적인 전극이라고 생각할 수 있다.

Figure 3은 D18Cr6와 K<sup>+</sup>이온의 착화합물에 TPB를 첨가시킨 경우 D18Cr6와 K<sup>+</sup>의 몰비 변화에 따른 것으로 D18Cr6와 K<sup>+</sup>이온의 몰비가 1.08:1에서 1.5:1로 증가함에 따라 R<sub>s</sub>와 geometric capacitance, C<sub>g</sub>가 증가하였고, 특히 1.5:1인 경우에는 작지만 R<sub>ct</sub>와 Warburg 저항이 나타났고, 몰비가 1:1인 경우에도 저항이 크게 나타났다. 이것은 몰비가 1:1인 경우 K<sup>+</sup>이온이 이동할 공간 (vacancy)이 없고, 1.5:1인 경우 공간이 너무 많아서 기본전해질이 혼입작용을 못하는 것으로 생각된다[2]. 이상의 결과를 비교할 때 몰비 1.08:1 부근이 전극전위 측정시 우수한 전극특성을 나타냈다. 이와 같은 현상은 Val을 운반체로 사용한 Armstrong 등[4,7]과 Buck 등[2]의 연구에서 몰비를 1.06:1이라고 보고한 결과와 거의 비슷하였다. 이 경우 시료용액 10<sup>-2</sup> M KCl 수용액에서 용액저항은 1.94 kΩ·cm<sup>2</sup>이었고, 벌크저항은 256.85 kΩ·cm<sup>2</sup>이었다. 이 때 이온교환 전류밀도는 Figure 4에서와 같이 Tafel plot로부터 두 접선의 교점에서 구하면 5.2×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>이었으며, 전하전이지항은 4.94 kΩ·cm<sup>2</sup>이었다. 또한 같은 시료용액에서 임피던스의 Warburg계수는 Figure 5에서 주파수에 따른 Z<sub>R</sub>값의 그림으로부터 직선범위에서의 기울기(σ/√2π)에 의해 1.13×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s의 값을 얻었다. 본 실험에서 구한 Warburg계수 (σ = 1.13×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s)와 전하전이지항 (R<sub>ct</sub>

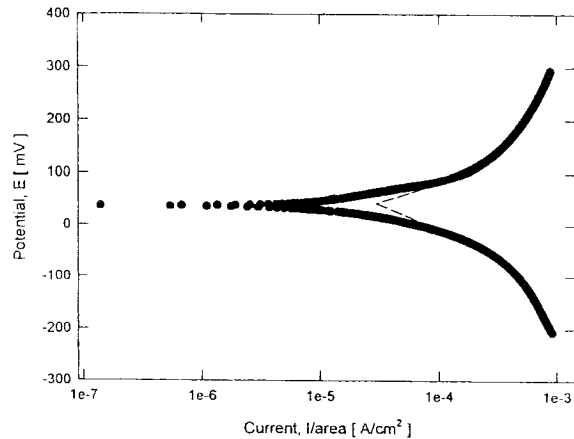


Figure 4. Tafel plots of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode with TPB. : molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.19 mm, scan rate = 1 mV/sec.

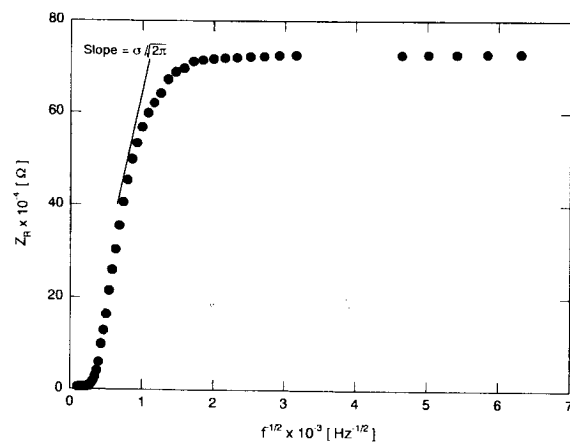


Figure 5. Plots of Z<sub>R</sub> vs. of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode with TPB. : molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.19 mm, sample solution = 10<sup>-2</sup> M KCl, TPB = 9.994×10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.

= 4.94 kΩ·cm<sup>2</sup>)는 Armstrong과 Todd[15]에 의하면 σ는 10<sup>5</sup> Ωcm<sup>2</sup>/√s 이하이고, R<sub>ct</sub>도 10 kΩ·cm<sup>2</sup> 이하이면 이온선택성 전극에서의 전극으로 이상적이라고 보고한 것과 비교하면 본 실험에서의 전극은 이상적인 이온선택성 전극으로 생각된다. 이것은 중성운반체로 Val을 사용하여 운반체의 함량을 0.95에서 1.06으로 변화시킨 Armstrong 등[4,7,15]의 연구와도 일치하였다. 그러나 중성운반체에 cobalt phthalocyanine을 함유한 PVC막 전극에 관해 연구한 유 등[20]의 Warburg 계수 9.8×10<sup>7</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s와 전하전이지항 21.9 kΩ·cm<sup>2</sup> 보다는 좋았다.

Figure 6은 TPB의 혼입제로서 영향을 알아보기 위하여 D18Cr6와 칼륨이온의 몰비를 1.08:1로 고정하여 임피던스 복소수평면을 나타낸 것이다. 1.08:1인 경우 TPB를 첨가시와 첨가하지 않은 경우 벌크저항은 각각 256.85와 2479.68 kΩ·cm<sup>2</sup>으로 첨가시 저항이 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 혼입제를 첨가하지 않은 경우 이온교환전류밀도와 Warburg계수는 앞에서와 마찬가지로 방법에 의해 각각 4.32×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> 및 3.33×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s이었으며, 전하전이지항은 5.94 kΩ·cm<sup>2</sup>으로 Figure 2와 Figure 3을 비교해 볼 때 큰 차이가 없었다. 이것은 전질에서 언급한 바와 같이 기본전해질

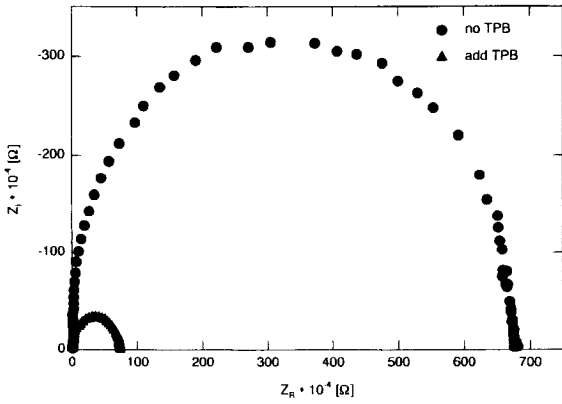


Figure 6. Nyquist plots of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode with and without TPB: carrier = 3.23 wt %.

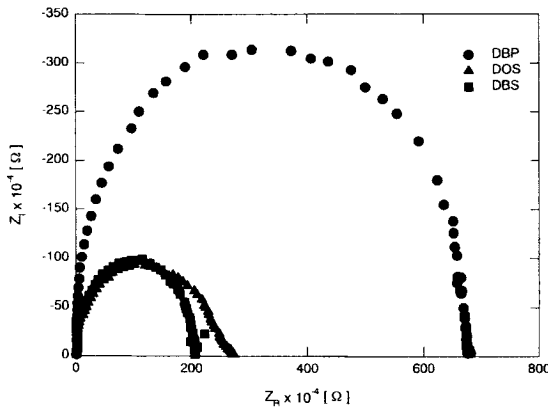


Figure 7. Nyquist plots of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode at various plasticizer of DBP, DOS and DBS: molecular ratio = 1.08:1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.17 mm.

로서 TPB가 이온의 전달과정에 있어서 수용성 기본전해질 (base electrolyte) 이온의 전수성과 유기상의 기본전해질 이온의 소수성에 의존하는 기본전해질로서 4개의 페닐기가 전자공여그룹으로 전체적으로 (-)전하를 갖게 되어 K<sup>+</sup>이온의 전하이동을 촉진시키고, 이온의 전달이 다른 방해이온의 방해를 받지 않고 측정될 수 있는 일종의 혼합제와 같은 성질을 가지고 있기 때문이다. Armstrong 등[7]에 의하면 기본전해질은 중성운반체의 농도보다 적어야 하며 불순이온농도보다 10배 이상 되어야 한다고 보고하였다. 즉, 원활한 계면반응 (interfacial kinetics)을 얻기 위해서는 중성운반체가 K<sup>+</sup>이온을 착체가 형성되지 않은 빈공간이 필요하다고 하였다.

Figure 7은 D18Cr6와 K<sup>+</sup>이온의 몰비가 1.08:1이고, 운반체의 함량이 3.23 wt % 및 막의 두께가 0.17 mm인 경우에 가소제에 따른 임피던스를 측정된 것이다. 그림에서 벌크저항은 DBP > DOS > DBS의 순서로 작아졌지만, 전극 특성은 저항과 반대로 DBP가 가장 좋았다. 이것은 서로 다른 전극 재료를 사용한 Figure 2와 마찬가지로 벌크저항 이외에도 전하전이저항, 이중층용량 및 Warburg 저항 등이 서로 상호작용을 하여 전극 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다[2]. 이 때 DBP의 전하전이 저항은 5.94 kΩ·cm<sup>2</sup>이었다. Masuda 등[14]과 Armstrong[2]에 의하면 일반적으로 유전상수가 감소하면 전하전이 저항이 감소하므로 DBP보다는 DOS나 DBS의 전하전이저항이 감소하여 전체저항도 감소하였다. 그러나 중성운반체로 Val을 가소제로 DBP를 사용한 Xie와 Carmann[21]의 전하전

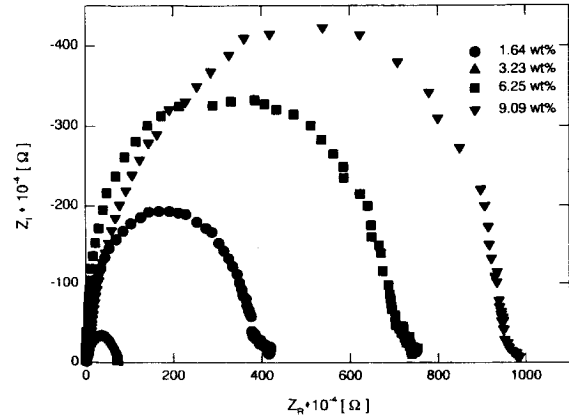


Figure 8. Nyquist plots of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode at various carrier content with TPB: molecular ratio = 1.08:1, d = 0.19 mm.

이저항 15.2 kΩ·cm<sup>2</sup>보다는 낮은 값을 나타내었다.

3.2. 운반체 함량의 영향

Figure 8은 D18Cr6를 운반체로 이용하여 몰비가 1.08:1, 막두께가 0.19 mm인 경우 TPB를 첨가시켰을 때의 임피던스 측정결과를 나타내었다. 운반체의 함량을 1.64 wt %에서 9.09 wt %까지 변화시키면서 측정하였을 때, Table 1과 같이 3.23 wt %인 경우 용액저항 1.94 kΩ·cm<sup>2</sup>, 벌크저항 2.56×10<sup>2</sup> kΩ·cm<sup>2</sup>이었다. 또한 이온교환 전류밀도는 5.2×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>이었고, 전하전이저항은 4.94 kΩ·cm<sup>2</sup> 및 Warburg계수 1.13×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s로 나타났다. 이 경우 전극 전위에서는 확실한 구분이 없었지만[21], 임피던스 측정에서는 벌크저항에서부터 큰 차이가 있어 쉽게 3.23 wt %가 가장 좋다는 결론을 낼 수 있었다. 그리고 1.64와 6.25 wt %인 경우 저주파 영역에서 전하전이저항과 Warburg저항이 중첩되어 반원에서 약간의 편이가 일어남을 볼 수 있었다. Armstrong과 Nikitas[8]는 Val과 칼륨이온의 몰비를 0.5~5.0으로 변화시켰을 때, 몰비가 1.0인 경우 최적 운반체의 함량이 0.15 wt %이었다고 하였으나 본 연구에서는 약간 높았다. 기본전해질로 TPB를 혼합하지 않았을 때 D18Cr6와 칼륨이온의 몰비가 1.08:1이고, 막 두께가 0.17 mm인 경우 운반체의 함량변화에 대한 임피던스 복소수 평면에서도 같은 결과를 얻었다[21]. 운반체의 함량이 3.23 wt %인 경우 용액저항은 3.22kΩ·cm<sup>2</sup> 이었고, 벌크저항은 2.47×10<sup>3</sup> kΩ·cm<sup>2</sup> 및 전하전이저항은 5.94 kΩ·cm<sup>2</sup>이었다. 또한 이온교환 전류밀도는 4.32×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>이었으며, Warburg계수 3.33×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s로 나타났다. 운반체의 함량이 클수록 벌크저항값은 작게 나타났다. 이 결과는 기본전해질로 TPB와 칼륨이온의 몰비를 2.0에서 6.0으로 변화시킨 Armstrong과 Todd[12]의 연구에서의 저항값보다는 다소 적었다. 그러나 복소수 평면만을 고려한다면 9.09 wt %가 벌크저항이 작기때문에 좋은 전극으로 평가되거나 Nernst기울기 등 전극특성을 생각하면 3.23 wt %가 제일 좋았다. 이것은 TPB의 영향으로 Figure 2와 같은 이유로 저항과 기하학적용량만으로는 판단하기 어렵고, Nernst 기울기 등 전극특성을 고려하여 판단해야 한다고 생각할 수 있다[21].

운반체로 Val을 사용하여 막두께 0.18 mm인 경우 운반체의 함량에 따른 임피던스의 특성을 검토한 바 운반체의 함량의 3.23 wt %인 경우 용액 저항 20.09 kΩ·cm<sup>2</sup>, 벌크저항 2.34×10<sup>2</sup> kΩ·cm<sup>2</sup> 및 전하전이저항 5.4 kΩ·cm<sup>2</sup>이었으며, 전류밀도 4.71×10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> 및 Warburg 계수는 4.12×10<sup>2</sup> Ω·cm<sup>2</sup>/√s이었다. 운반체의 함량이 증가할수록 벌크저항값이 낮아졌으며, 운반체의 함량이 9.09 wt %인

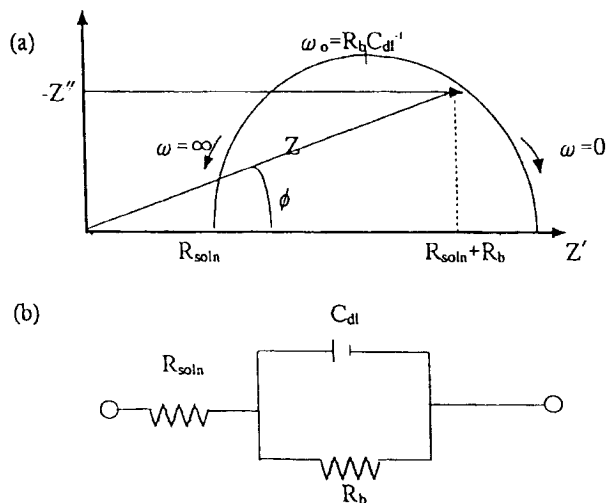


Figure 9. Impedance plane plot. (a) Nyquist plot (b) equivalent circuit:  $R_{soln}$  = solution resistance,  $R_b$  = bulk resistance  $C_{dl}$  = double layer capacitance.

경우 R과 C의 시간상수의 중첩으로 반원 형태가 아닌 상승된 반원형을 나타내었다[21]. Armstrong 등[7]의 결과에서는 칼륨 이온선택성 전극에 대해 운반체로 Val과 기본 전해질로 potassium tetrakis (4-chlorophenyl)borate를 사용하여 PVC의 함량을 15 wt %에서 100 wt %까지 변화시키면서 연구한 결과 PVC의 함량이 증가할수록 유전율이 떨어지며, 최적의 PVC함량은 40 wt %로 본 연구에서의 32.25 wt %보다는 높았다. 또한 Xie와 Cammann[23]은 중성운반체로 Val과 TBP를 사용한 칼륨과 나트륨 이온선택성 전극에서 전류밀도는 막의 표면농도에 의존하며, 벌크 농도와는 무관하다고 하였다. 또한 Warburg 임피던스는 작용전극과는 무관하며, PVC의 함량에 밀접한 관계가 있고, 막의 제조 조건에 따라 달라진다고 하였다.

Figure 9에서 (a)는 복소수평면 도식을 나타낸 것으로 반원 모양이 나타나며,  $\omega \rightarrow \infty$ 에서 용액저항  $R_{soln}$ ,  $\omega \rightarrow 0$ 에서  $R_{soln}$ 와 벌크저항  $R_b$ 의 합이 되고,  $-Z''$ 이 최대가 되는  $\omega_{max}$ 에서는  $\omega_{max} = (R_b C_{dl})^{-1}$ 이 된다. (b)는 단순화된 등가회로를 나타낸 것으로 이상의 실험 결과를 종합 검토할 때 D18Cr6를 포함하고 있는 PVC막 전극의 등가회로는 막의 벌크저항과 전기이중층 용량을 포함하는 기하학적 용량을 병렬로 하고, 용액저항과 직렬로 구성되는 임피던스의 등가회로라는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 저농도, 저주파수 영역에서 절대값은 크지 않지만 전하전이저항과 Warburg저항이 나타나 중첩되는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 막두께에 대한 영향

Figure 10은 운반체로 D18Cr6를 이용하여 TPB를 첨가시, 물비가 1.08:1이고, 운반체의 함량이 3.23 wt %인 경우 막 두께가 얇을수록 벌크저항값이 작게 나타났으나, 0.04 mm인 경우는 오히려 0.19 mm보다 저항이 크게 나타났다. 이것은 최적 막두께 이하인 경우 감응물질의 용출이 커지기 때문에 선택계수가 작아져서 다른 방해이온이 작용하기 쉽기 때문에 벌크저항과 기하학적 용량 등이 커진 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 본 연구의 전극전위 특성 [21]과 제4급 암노늄염을 감응물질로 사용한 안 등[22]의 연구에서도 같은 현상이 나타났다. TPB를 첨가하지 않은 경우에도 칼륨 이온선택성 전극에 대해 막 두께에 대한 영향은 같은 경향을 나타내었다[21].

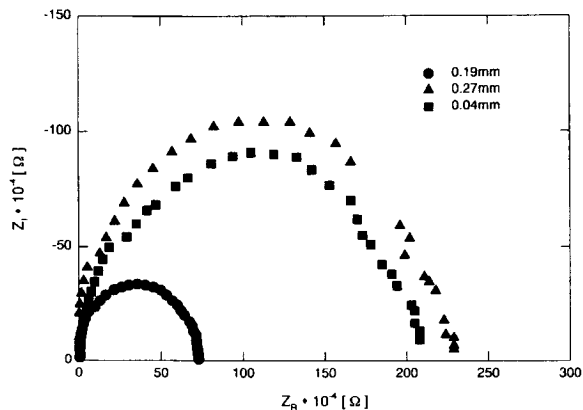


Figure 10. Nyquist plot of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode at various membrane thickness with TPB: molecular = 1.08 : 1, plasticizer = DBP, carrier = 3.23 wt %.

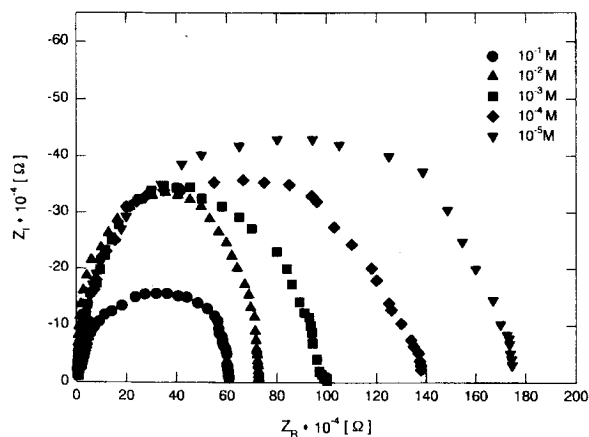


Figure 11. Nyquist plots of potassium ion selective electrode D18Cr6-PVC membrane electrode at various K<sup>+</sup> concentration with TPB: molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %.  $d = 0.19$  mm, TPB =  $9.994 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Figure 10과 TPB를 첨가하지 않은 경우 오히려 반대의 경향을 보였다. 이것은 Val에 TPB를 첨가한 Armstrong 등[8,12,13]의 연구와 유사하였다. 또한 Koryta[17]는 기본 전해질로서 TPB와 tetra-butylammonium cation (TBA) 및 dicarbonylcobaltate(III)음이온을 사용함으로써 특정 전달 이온이 다른 방해이온의 영향이 없이 작용한다고 보고하였다.

### 3.4. 시료용액 농도의 영향

Figure 11은 D18Cr6를 운반체로 하여 TPB를 첨가한 칼륨이온선택성 전극에서 시료용액 KCl수용액으로 농도를  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  M로 변화시켜 임피던스의 특성을 나타낸 것이다. 이 때 사용된 물비는 1.08:1이고, 운반체는 3.23 wt %, 막두께는 0.19 mm이었으며, 첨가한 TPB의 양은  $9.994 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>이었다. 그림에서 알 수 있듯이 KCl의 농도가 감소함에 따라 임피던스 복소수 평면의 반경이 크게 증가하여 저항이 커짐을 알 수 있었다. 그리고 KCl 농도의 감소에 따라 이온교환 전류가 감소하였다. 농도 변화에 대한 벌크막 저항과 전하전이 및 이온 교환전류 밀도의 값을 Table 2에 나타내었다. 그러나 KCl농도가  $10^{-2}$  M인 경우 반원이 다소 상승한 것을 볼 수 있다. 이것은 전하전이저항 등이 중첩된 현상이기 기하학적

**Table 1.** Impedance Parameters at Various Molecular Ratio of D18Cr6-K<sup>+</sup> with TPB

Carrier Content [wt %]	R <sub>s</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	R <sub>b</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	R <sub>ct</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	i <sub>0</sub> [A/cm <sup>2</sup> ]	σ [Ω · cm <sup>1/2</sup> /√s]	C <sub>g</sub> [F/cm <sup>2</sup> ]
1.64	2.52	1508.4	6.13	4.18 × 10 <sup>-6</sup>	2.06 × 10 <sup>2</sup>	1.8 × 10 <sup>-10</sup>
3.23	1.94	256.85	4.94	5.2 × 10 <sup>-6</sup>	1.13 × 10 <sup>2</sup>	2.79 × 10 <sup>-10</sup>
6.25	1.84	2710.8	7.1	3.6 × 10 <sup>-6</sup>	3.85 × 10 <sup>2</sup>	1.2 × 10 <sup>-10</sup>
9.09	3.45	3411.79	6.75	3.8 × 10 <sup>-6</sup>	2.00 × 10 <sup>2</sup>	6.8 × 10 <sup>-10</sup>

**Table 2.** Impedance Parameters of Potassium Ion Selective D18Cr6-PVC Membrane in KCl Solution at Different Concentration with TPB (molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.19 mm, 25 °C)

KCl solution [mol/dm <sup>3</sup> ]	R <sub>b</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	R <sub>ct</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	i <sub>0</sub> [A/cm <sup>2</sup> ]	C <sub>g</sub> [F/cm <sup>2</sup> ]
1.0 × 10 <sup>-1</sup>	2.56 × 10 <sup>2</sup>	4.57	5.61 × 10 <sup>-6</sup>	4.04 × 10 <sup>-10</sup>
1.0 × 10 <sup>-2</sup>	2.69 × 10 <sup>2</sup>	4.94	5.2 × 10 <sup>-6</sup>	2.79 × 10 <sup>-10</sup>
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	2.76 × 10 <sup>2</sup>	5.89	4.35 × 10 <sup>-6</sup>	2.03 × 10 <sup>-10</sup>
1.0 × 10 <sup>-4</sup>	4.22 × 10 <sup>2</sup>	7.70	3.33 × 10 <sup>-6</sup>	1.94 × 10 <sup>-10</sup>
1.0 × 10 <sup>-5</sup>	4.36 × 10 <sup>2</sup>	12.33	2.08 × 10 <sup>-6</sup>	1.25 × 10 <sup>-10</sup>

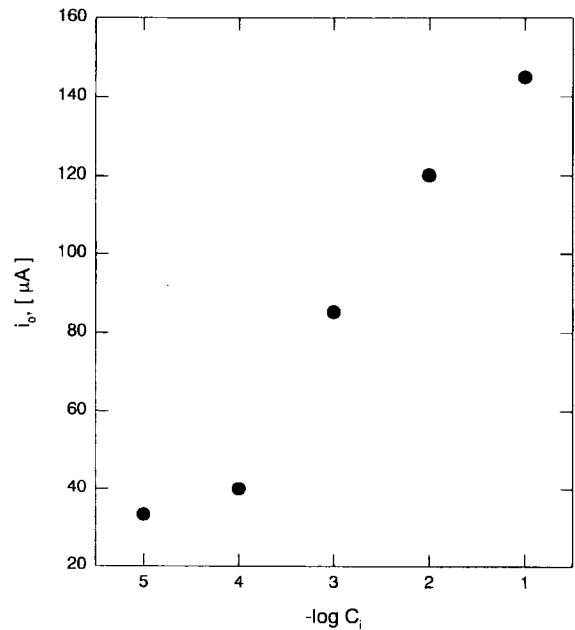
용량과도 관계가 있는 것으로 생각된다.

Table 2에 나타난 바와 같이 시료 용액의 농도가 감소함에 따라 이온 교환 전류 밀도의 값이 감소하였고, 벌크 막 저항과 전하전이 저항은 증가하였다. 이것으로 전류밀도와 전하전이저항은 서로 반비례의 관계에 있음을 확인 할 수 있었다. 이것은 Masuda 등[14]이 연구한 과염소산 이온선택성 전극보다는 낮은 전하전이 저항값을 얻었으며, cobalt phthalocyanine의 피복막 전극을 사용한 Liu 등[24]의 연구결과와 거의 일치하였다.

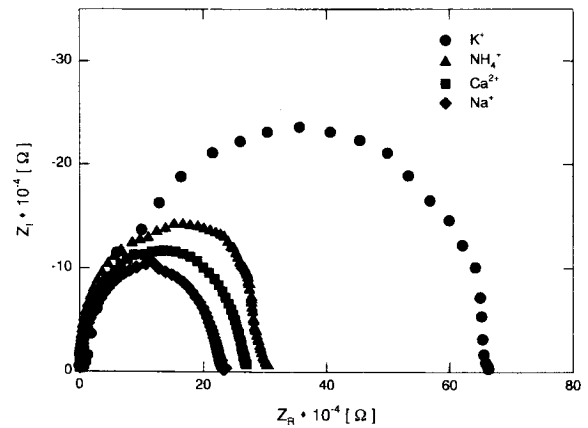
Figure 12는 시료용액의 농도 변화에 대한 전류밀도의 관계를 나타낸 것이다. 10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup> M의 고농도 범위에서는 이온교환 전류밀도는 크게 증가하였는데, 이것은 고농도 범위에서 K<sup>+</sup>이온이 막의 표면에 이동하여 흡착한 칼륨이온이 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 용액의 농도가 저농도의 범위, 즉 한계측정농도 범위가 되면 이온 교환 전류의 이동속도가 완화되는 것을 알 수 있었다. 이것은 전류 밀도는 벌크 막저항과는 무관하며 막의 표면농도에 의존한다고 보고한 Xie와 Cammann[23]의 연구와 같은 결과를 얻었으며, Val을 이용한 칼륨이온 선택성 전극에 대해 보고한 Armstrong 등[4]의 연구보다도 높은 전류밀도를 나타내었다.

**3.5. 임피던스에 의한 선택계수의 영향**

Figure 13은 칼륨이온과 방해이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>)의 존재하에서 임피던스의 특성을 나타낸 것이다. 칼륨이온에 대해 방해이온의 벌크 막저항은 상당히 감소하는 경향을 나타내었다. 방해이온들에 대한 임피던스 측정값들을 선택계수와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 선택계수가 감소함에 따라 전류밀도가 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 Horvai 등[25]과 Iglehart 등[9]의 Val을 사용한 칼륨이온 선택성 전극과 전류밀도와 선택계수의 관계에 대해 연구한 Armstrong과 Todd[19]의 연구와도 일치하였다.



**Figure 12.** Plot of ion exchange current i<sub>0</sub> vs. -log C<sub>i</sub> at various concentration in potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode with TPB of sample solution. : molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.19 mm, TPB = 9.994 × 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>.



**Figure 13.** Nyquist plots of D18Cr6-PVC membrane electrode in the potassium interference ion solution with TPB: molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.19 mm.

**Table 3.** Impedance Characteristics of Potassium ion Selective D18Cr6-PVC Membrane Electrode and Selectivity of the D18Cr6 in Each Interfering Ion Solution with TPB

Interfering ions	R <sub>b</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	R <sub>ct</sub> [kΩ · cm <sup>2</sup> ]	i <sub>0</sub> [A / cm <sup>2</sup> ]	K <sub>KJ</sub> <sup>pot</sup>
K <sup>+</sup>	256.85	4.94	5.2 × 10 <sup>-6</sup>	1.0 × 10 <sup>0</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	109	7.88	11.13 × 10 <sup>-7</sup>	5.62 × 10 <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	97.2	8.54	10.83 × 10 <sup>-7</sup>	2.51 × 10 <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	84.96	9.79	9.44 × 10 <sup>-8</sup>	1.77 × 10 <sup>-2</sup>

## 4. 결 론

본 연구에서는 중성운반체로 D18Cr6와 Val를 이용하여 K<sup>+</sup> 이온선택성 PVC막 전극에 대한 전기화학적 특성을 임피던스 스펙트럼 측정법을 이용하여 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

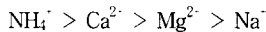
1) D18Cr6를 포함하고 있는 PVC막 전극의 등가회로는 막의 벌크저항과 전기이중층 용량을 포함하는 기하학적 용량을 병렬로 하고, 용액저항과 직렬로 구성되는 임피던스의 등가회로라는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 저농도, 저주파수 영역에서 절대값은 크지 않지만 전하전이지항과 Warburg저항이 나타나 중첩되는 것을 확인할 수 있었다. D18Cr6에 기본전해질로 TPB를 혼입한 경우 시료용액 10<sup>-2</sup> M KCl수용액에서 용액저항 1.94 kΩ·cm<sup>2</sup>이었고, 벌크저항은 256.85 kΩ·cm<sup>2</sup>이었다. 이 때 이온교환 전류밀도는 5.2 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>이었으며, 전하전이지항은 4.94 kΩ·cm<sup>2</sup>이었다.

2) 운반체의 함량은 운반체의 종류, 매체, 가소제 및 기본전해질 등 막의 구성물질에 따라 변하며 실험적으로 구하는 방법이 가장 적절하였다. 본 실험 범위에서 D18Cr6의 경우 3.23 wt % 부근이 최적 운반체의 함량이었다.

3) 가소제의 종류에 대한 영향은 DBS, DOS 및 DBP의 순서로 전극특성 및 임피던스 특성이 좋아졌고, 다소 유전율이 높지만 상용성 등이 좋아 DBP가 가장 적절한 가소제이었다.

4) PVC막 전극에서 본 실험 범위에서 최적 막두께 이상에서는 막두께가 얇아질수록 전극과 임피던스 특성이 좋아졌으나, 막두께가 이 이하로 얇아지면 벌크저항 이외에도 기하학적 용량 등이 작용하여 특성이 나빠졌다. 본 연구 범위에서 TPB를 혼입한 D18Cr6의 경우 0.19 mm, 첨가하지 않은 D18Cr6의 경우 0.17 mm, Val의 경우 0.18 mm의 범위가 최적 막두께이었다.

5) 중성운반체로 D18Cr6를 사용한 경우 선택계수 서열은 다음과 같았다.



또한 임피던스 특성에서 K<sup>+</sup>에 대한 방해이온의 이온교환 전류밀도와의 비율은 선택계수가 감소함에 따라 전류밀도가 감소하는 것을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 대전대학교 '98 교내 연구비 지원으로 수행된 과제이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- Bailey, P. L., *Ion-Sel. Electrode. Rev.*, **1**, 81(1979).
- Buck, R. P., *Ion-Sel. Electrode. Rev.*, **4**, 3(1982).
- Mikhelson, K. N., *Sensor and Acquator.*, **18-19**, 31(1994)
- Armstrong, R. D., Covington, A. K. and Evans, G. P., *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 33(1983).
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York, (1980).
- Armstrong, R. D. and Horvai, G., *Electrochimica Acta.*, **35**, 1 (1990).
- Armstrong, R. D., *Electrochimica Acta.*, **32**, 1549(1987).
- Armstrong, R. D. and Nikitas, P., *Electrochimica Acta.*, **30**, 1627(1985).
- Hulanicki, A. and Maj-Zurawka, M., *Anal. Chim. Acta.*, **98**, 151(1978).
- Nahir, T. M. and Buck, R. P., *Electrochimica Acta.*, **38**, 2691 (1993).
- Nahir, T. M. and Buck, R. P., *J. Phys. Chem.*, **97**, 12363 (1993).
- Barton, A. F. M., "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameter", CRC Press. Inc. (1985).
- Hassan, S. K. A. G., Moody, G. J. and Thomos, J. D. R., *Analyst*, **105**, 147(1980).
- Masuda, Y., Liu, J., Sekido, E., *J. Electroanal. Chem.*, **313**, 95 (1991).
- Armstrong, R. D. and Todd, M., *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 131(1988).
- Hara, H., Okazaki, S. and Fujimaga, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2904(1981).
- Koryta, J. and Stulik, K., "Ion-Selective Electrode", 2nd ed., Cambridge Univ. Press, London (1983).
- Lehn, J. M. and Sauvage, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6700 (1975).
- 문성명, "pH 측정", 해외과학기술연구소 (1987).
- 劉建華, 增田嘉孝, 關戶 榮一, *日化*, **6**, 932(1989).
- 김용렬, 박사학위논문, 명지대학교(1977).
- 안형환, 김용렬, 강현춘, 이한섭, 이병철, 강안수, 멤브레인, **3**, 126(1993).
- Xie, Sheng-Luo. and Cammann, K., *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 249(1987).
- Liu, J., Masuda, Y. and Sekido, E., *Analyst*, **115**, 1089(1990).
- Horvai, G., Graf, E., Toth, K., Pungor, E. and Buck, R. P., *Anal. Chem.*, **58**, 2735(1986).