Journal of the Korean Chemical Society
2001, *Vol. 45, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

수식된 N,N'-bis(2-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridine 고분자 피막전극의 산화-환원 특성

車 星 極
경남대학교 정밀화학공학부
(2001. 5. 8 접수)

Redox Properties of Modified Poly-N,N'-bis(2-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-Bipyridine Film Electrode

Seong-Keuck Cha
Division of Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received May 8, 2001)

요 약. 단량체인 N,N'-bis(2-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridine(bpb)을 유리탄소전극 상에 전기화학적으로 중합한 고분자 피막전극을 eriochrome black T(EBT)와 glutathione(GSSG)의 1:1용액으로 수식하여 GC poly-bpb, EBT, GSSG형의 전극을 제작하고 이로써 Zn(II)을 포집한 전극을 제작하였다. 수식된 피막 내에서 이온의 확산계수는 아연이온이 포집되기 전후에 각각 2.43×10^{-15}과 9.14×10^{-15} cm^2s^{-1}으로 피막내의 전기화학적 활성자리에서 이탈이 거의 일어나지 않는 안정한 전극이다. 중합된 bpb의 양이 2.83×10^{-4} $gmol^{-1}$에 대하여 1.17×10^{-4} $gmol^{-1}$의 아연이온이 포집되었다. 이들 중에 산화-환원 과정에서 회합 해리에 관여하는 이온은 포집된 180개의 이온들 중에서 81.7%였다. 이는 EBT만으로 수식된 전극에서 보다 3배정도 큰 값이다.

ABSTRACT. The monomer N,N'-bis(2-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridine(bpb) was electrochemically polymerized on the glassy carbon electrode surface, which was modified with 1:1 ratio of erichrome black T(EBT) and glutathione(GSSG) to give a type of GC/poly-bpb, EBT, GSSG electrode for depositing Zn(II). The diffusion coefficients of the incorporated ions were $2.43\cdot10^{-15}$ and $9.14\cdot10^{-15}$ cm^2s^{-1} before taking Zn(II) ions and after them respectively. The modified electrodes are stable at the electrode process. The polymerized poly-bpb of $2.83\cdot10^{-4}$ $gmol^{-1}$ can deposit $2.15\cdot10^{-4}$ $gmol^{-1}$ of Zn(II). The number of pumping ions involving in the redox procedure at 0.77 V was 81.7% of the captured 180 ions into the polymer matrix, which was 3 times larger than that of the electrode modified with EBT alone.

서 론

전극 상에 고분자피막을 입힌 전극의 제작방법은 다양하다. 이들 중 전극표면에 직접 전기화학적인 방법으로 중합하여 피막을 입히는 방법이 중합량을 정확하게 조절할 수 있으며 균일한 피막을 제작할 수가 있는 장점을 갖고 있다. 이들중에 페놀,[1] 아닐린[2] 및 피롤[3]과 같이 단량체 용액을 산화시키는 양극산화과정에 의한 중합방법과 활성 올레핀과[4] 같이 음극환원과정에 의한 방법들이 있다. Redox쌍을 포함하는 고분자 물질로는 금속이온과 착체를 이룬 ferrocene이나[5] $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$과[6] 같은 종이 있으며 이들은 환원과정에 의하여 중합된다. 금속이온을 포함하지 않으면서 redox쌍을 포함하는 고분자물질로는 quinone,[7] dopamine,[8] azobenzene,[9] thionine,[10] viologen[11] 등과 같은 일련의 유기물질들이 있다. 이들은 전극 상에 피막물질로 사용이 되었다. 이들 중에서 대부분은 이미 중합된 고분자의 형태로 전극상에 코팅하여 사용되어 왔다. 그러나 특히 viologen이나 thionine

은 전기화학적인 개시로 전극표면에 직접 중합하여 전극상에 피막층을 만드는 것이 가능하다. 즉, viologen은 N,N'위치에 styrene과[12] 같은 중합이 가능한 기를 결합시켜 이를 이용하여 중합을 하는것이 가능하다. 반면에 피롤은 직접 전극위에 전기화학적인 중합이 가능하며 뛰어난 유기전도성 고분자이다.

이 viologen은 전기-분광화학적으로 활성이 큰 전자발개의 역할을 한다. 이는 Abruna와 Bard[13]에 의하여 고분자피막 전극제작에 이용되었다. viologen자리는 물과 아세토니트릴용액에서 거의 같은 전위인 -0.45 V와 -0.69 V(vs. SCE)에서 두 단계의 단일전자과정으로 환원이 된다.[14] 질소 기류 하에서 첫째 파에 대한 전기화학적 응답은 상당히 안정하다. 그러나 두 번째 파는 그렇지 못하다. 또한 viologen고분자로 된 착체의 광학스펙트럼이 용액 내에서도 거의 변화가 없는 장점을 갖고 있다. 이 viologen의 양이온 자리에서는 전하의 중화가 일어난다. 즉, ferricynide와 같이 음이온으로부터 고립되지 않으며 아주 작지만 permeation current가 흐른다.[15] 따라서 환원형의 viologen(V^+)은 ferricynide의 환원을 돕는다. viologen의 N자리에 styrene이 결합한 종을 Pt나 탄소위에 피막으로 하였을 때 chronoamperometry로 측정한 전하수송속도는 아주 느리다.[16] 이를 개선하기 위하여 Burgmayer는[12] viologen 고분자 피막에 작은 탄소입자를 고분자의 무게에 대하여 2:1의 비율로 incorporating시키서 그 값을 1000배나 증가시킬 수가 있었다. 이와 같이 고분자 피막 내에서 빠른 전하전달은 전기촉매나 광 전기화학에서 아주 중요하다.

아연은 생리적으로 아주 중요한 금속이다. 특히 혈장 내에 비타민 A의 농도를 정상화시키며, 인슐린과 복합체를 형성하여 췌장의 β세포에서 분비되며, 백혈구 내에 아연농도가 저하하면 superoxide dismutase의 활성이 저하하여 면역기능이 감소한다. 따라서 성인의 경우 하루 필요량이 15 mg이나 된다. 또, 이 금속농도가 과다하면 혈장 내에 cholesterol농도의 저하를 유발시키게 된다.[17]

본 연구에서는 viologen을 포함하는 N,N'-bis(2-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridine(bpb)을 단량체로 하였다. 이것은 전기 전도성이 크고 전기화학적으로 중합이 용이한 피롤기를 포함하고 있다.[18] 이를 전기화학적으로 유리탄소 전극에 중합하여 산화-환원 고분자 피막전극을 제작하였다. 이 전극을 아연과 착물 생성의 안정도상수(pK_{Zn})가 20인 erichrome black T와 아연에 특별한 선택성을 갖는 glutathione (GSSG: pK_{Zn}=7.2)[19]으로 수식하고, 이를 이용하여 Zn(II)의 포집 과정을 CV법과 EQCM법으로 연구하였다.

실 험

기기 및 시약. 전기화학적 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry: CV)은 100 mVs^{-1}의 주사속도로 염화은 기준전극(Ag/AgCl/Cl^-)전위에 대하여 측정하였다. EQCM실험도 같은 조건에서 행하였다. 유리탄소(glassy carbon: G.C.)전극은 지름이 1.01 mm인 흑연 막대를 가온된 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark: 1 μm)으로 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 후 초음파 세척한 다음 1몰 수산화나트륨 용액에서 1.20 V로 5분간 전해하고 인산염 완충용액(pH=7.07)에서 -0.2~1.20 V의 전압범위에서 5분간 표면처리한 후에 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 제사용시에는 다이아몬드 죽으로 연마한 후 아세톤과 물로 그리고 초음파 세척을 행한다. EQCM실험에서는 표면적이 0.3 cm^2인 Pt전극을 사용하였으며, 사용하기 직전에 1.0 M 황산수용액에서 Pt의 특성 파가 얻어질 때까지 전기화학적으로 깨끗이 하였다. X-Y기록계는 Philips (model 8043)제품을 사용하였다.

증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q시스템으로 정제한 고순도 증류수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였으며, tetra-n-butyl ammonium perchlorate(TBAP; Fluka)는 에틸아세테이트로 3회 정제한 후 75 °C에서 48시간 동안 감압 건조시켜 사용하였다. erichrome black T(Fluka; $C_{20}H_{12}N_3NaO_3S$)는 에탄올로 3회 재결정한 후 사용하였다. glutathione (oxidized form; Aldrich)을 나트륨염으로 한 후 두 번 정제하였다. 모든 측정은 25 °C에서 행하였다. bpb의 합성은 Dalton과 Murray[20]의 방법에 따랐다.

고분자 피막전극의 제작과 측정. bpb의 전기화학적 중합은 질소분위기에서 G.C.(Pt, Au), 1.0 mM bpb, 0.1 M TBAP, CH_3CN/Pt 형의 전지로 0~1.3 V의 전압범위에서 5~10회 정도 순환전압전류법으로 p-bpb를 전기화학적으로 중합한 후 이를 아세톤과 물로 세척하였다. 순환횟수로 피막의 두께를 조절할 수가 있다. 이는 G.C/

p-bpb형의 피막전극이다. 이 전극의 전기화학적 특성을 G.C. p-bpb, phosphate buffer(pH=7.07)/Pt형의 전지로 0.0~−1.10 V의 전압범위에서 100 m Vs^{-1}의 주사속도로 20회 정도 연속적인 CV를 행하여 일정한 파형을 나타낼 때까지 행하여 안정한 고분자 피막을 만든다. 순환 압전류법으로 입혀진 피막의 양을 결정한다. 이 전극을 1 mM glutathione과 EBT을 1:1로 한 수용액에서 1시간동안 설치하여 수식된 G.C/p-dpb. EBT. GSSG형의 피막전극을 제작한다. 이 전극을 특정 농도의 아연이온 용액에 40~60분간 설치하여 사전농축(preconcentration)시킨 후 불로 세척한다. 그리면 G.C/p-bpb. EBT. GSSG. Zn^{2+}형의 피막전극이 된다. 이 전극을 phosphate buffer (pH=7.07)용액에서 CV나 EQCM법으로 특성을 연구하였다.

결과 및 고찰

PMI전극의 redox특성. *Fig.* 1A는 GC/EBT(1 mM). GSSG(1 mM). phosphate buffer/Pt에서 CV결과이다. −0.66 V에서 리간드 분자들의 특성파가 관찰되었다. 유리탄소 전극 표면에 중합된 *p*-bpb피막전극, 즉 G.C./p-bpb형의 고분자 피막전극이 인산염 완충용액(pH=7.07)에서 CV결과가 *Fig.* 1B이다. 여기서 0.5 V~−1.2 V의 주사한 전압범위에서 viologen의 두 N자리 중에 첫째 것, 즉 기질표면에서 가까운 것이 갖는 산화과정의 특성파가 −0.42 V에 그리고 둘째 것이 −0.85 V에 나타나고 각각에 대응되는 환원파가 −0.52 V와 −0.94 V에 해당한다. −0.35 V에서 관찰되는 약한 환원파는 고분자 가닥중에 분포된 viologen들중의 일부가 이합체화(dimerization)를 이루기 때문에 나타나는 현상으로 보인다.[21] Wu 등은[22] 산소파로 보고있으나 본 실험은 아르곤 기류 하에서 행하였으며 여러 회 CV를 행하면 이 파가 감소하였다가 5분 정도 Ar분위기로 용액내에서 방치한 후 CV를 다시 행하면 이 파가 관찰된다. 따라서 용존하는 산소의 영향으로는 볼 수가 없다. 이는 CV 과정동안에는 고분자 가닥들이 전하의 변화로 교란이 일어나면서 파의 크기가 감소하게 되고 방치하면 이합체화의 과정이 다시 일어나게 되는 것으로 볼 수 있다. *Fig.* 1C는 p-bpb고분자 피막상에 분포된 양이온자리에 회합된 PF_6-이온을 EBT와 GSSG로 이온교환에 의하여 제작한 GC p-bpb. EBT.GSSG형의 전극에 대한 CV의 결과이다. −0.68 V에서 강한 환원파는 회합된 EBT와 GSSG이온에 의한 것이다. 이 과정에서 회합되어있던 리간드 이온들이 환원되면서 피막 상에서 떨어져 나감으로 인하여 산화과정에서 EBT에 대한 파는 관찰되지 않고 0.06 V에서 glutathione에 의한 파만 관찰되고 있다. viologen에 의한 파들의 ΔE_p값이 각각 100 mV 와 93 mV이며 리간드로 수식되었을 때 10 mV와 18 mV로 감소하였다. 이 전극을 1 mM Zn(II)수용액으로 사전농축시켜 제작한 GC p-bpb. EBT. GSSG. Zn(II)형의 전극에 대한 CV의 결과가 *Fig.* 1D이다. −0.66 V와 − 0.92 V에서 강한 환원파가 나타났다. 전자는 리간드 이온들에 의한 것이고 후자가 아연이온에 의한 것이다. 아연이온의 표준환원전위가 −0.76 V(vs. SHE)인 값과 비교하면 이는 상당히 큰 값이다. 거대 리간드 이온들과 착물을 형성하고 있기 때문에 전극과정이 용액내의 자유이온보다는 어렵기 때문으로 본다. 또, 이 영역에서는 viologen에 의한 특성파와 겹쳐있다. 따라서 환원과정으로 아연이온의 CV거동을 관찰하는데는 한계 있음을 알 수 있다.

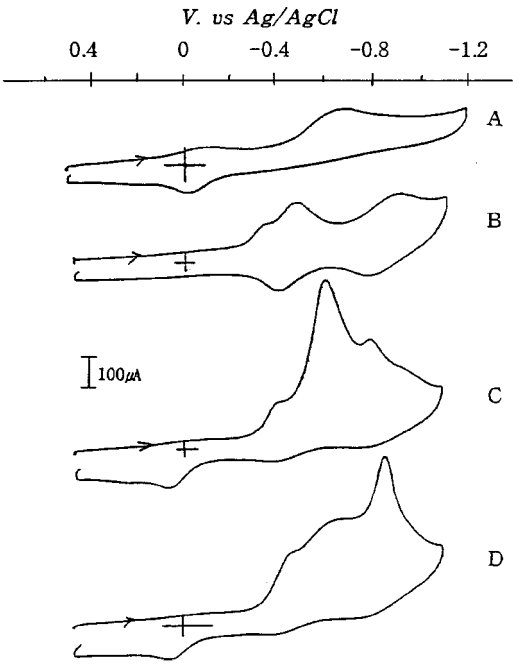

Fig. 1. Cyclic voltammograms of GC/EBT(1 mM). GSSG(1 mM) (A). GC/poly-bpb(B). GC/poly-bpb. EBT. GSSG(C) and GC/poly-bpb. EBT. GSSG. Zn^{++}(D) electrode in phosphate buffer (pH=7.07). (scan rate: 0.1 V/s. electrode area: 7.5 $10^{-2}$$cm^{-2}$).

Fig. 2A는 GC/p-bpb형의 전극을 인산염 완충용액에서 본 CV결과이다. 0~1.20 V의 스캔범위에서 특정파가

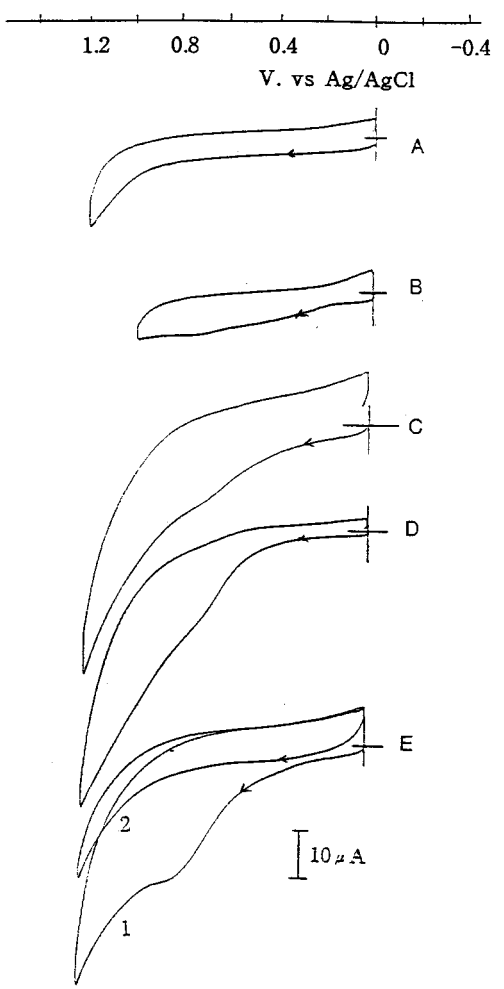

Fig. 2. Cyclic voltammograms of GC/poly-bpb(A), GC/poly-bpb, EBT, GSSG(B), GC/poly-bpb,EBT, Zn^{++}(C), GC/poly-bpb, GSSG, Zn^{++}(D) and GC/poly-bpb, EBT, GSSG, Zn^{++}(E) electrode in phosphate buffer(pH=7.07). (scan rate: 0.1 V s, electrode area: 7.5 10^{-2}cm^{2}).

나타나지 않는다. *Fig.* 2B는 GC p-bpb, ligand형의 전극에 대한 결과로 0.42 V와 0.78 V부근의 약한 산화파는 EBT와 glutathione에 의한 것이다. *Fig.* 2C는 GC p-bpb, EBT, Zn(II)형의 전극에 대한 결과로 0.69 V에서 아연이온과 EBT와의 상호작용에 의하여 영향을 받은 리간드에 해당하는 파가 약하게 관찰됐다. *Fig.* 2D는 GC/p-bpb, GSSG, Zn(II)형의 전극에 대한 결과로 같은 전압에서 산화파가 나타났다. 이와 같이 약한 CV 결과로는 아연이온의 검출에 한계가 있다. 따라서 EBT와 glutathione을 동시에 리간드로 사용함으로서 이러한 단점을 상당히 해소시켰다. 그 결과가 *Fig.* 2E이다. 산화파가 앞의 경우보다는 상당히 강하게 0.77 V에서 관찰되었다. 첫 번째 CV에서 파가 두 번째 과정에서는 관찰되지 않았다. 특히 *Fig.* 2B에서 약하게 나타난 리간드 이온들에 의한 파들도 나타나지 않는 것으로 보아서 이 산화과정에서 아연이온과 리간드가 함께 떨어져 나오는 것으로 볼 수 있다. 즉, 스위치전압(switching potential)을 1.20 V까지 높이면 산화과정에서 ligand와 Zn(II)이온 모두가 전극표면에서 이탈하게 된다. 따라서 *Fig.* 2E의 두 번째 CV에서 해당하는 파들이 나타나지 않게 된다.

대시간전류법(chronoamperometry). 피막 내에서 확산전류의 크기를 보기 위한 결과가 *Fig.* 3이다. 이를 Cottrell식[23]

$$i = nFAC(D/\pi t)^{1/2} \quad (1)$$

에 따라서 고분자 피막내에서 확산계수를 결정하였다. 여기서 i, n, F, A, D, C 및 t는 각각 전류, 반응에 관여한 전자수, 파라데이정수, 전극면적, 확산계수, 전해질농도 그리고 전이시간이다. EBT가 회합된 Pt poly-bpb, EBT, GSSG형의 전극에서 산화과정에 대한 대시간전류법(*Fig.* 3A)에서 개시전압, 1단계 및 2단계 전압은 각각 0.60, 0.80 및 0.65 V이다. 이 결과로부터 계산한 확산계수는 2.43×10^{-15}cm^{2}s^{-1}이고, Pt poly-bpb, EBT, GSSG형의 전극으로 Zn^{2+}을 사전농축시킨 Pt/poly-bpb, EBT, GSSG, Zn^{2+}형 전극(*Fig.* 3B)에서

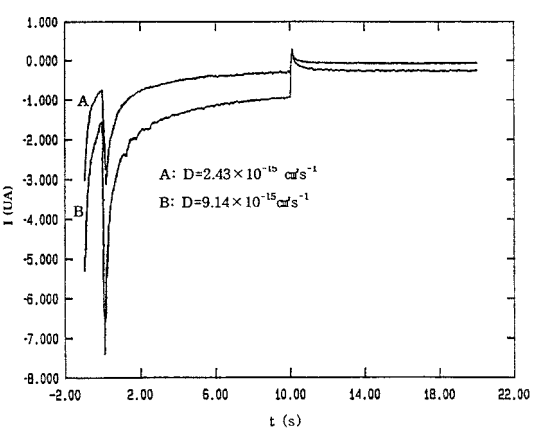

Fig. 3. Chronoamperograms of GC poly-bpb, EBT, GSSG (A) and GC poly-bpb, EBT, GSSG, Zn^{++}(B) electrode in phosphate buffer(pH=7.07).

각 단계에 해당하는 전압은 앞의 경우와 같으며 확산계수는 $9.14\times10^{-15}cm^2s^{-1}$이었다. 고분자 피막 내에서 확산계수가 용액내 이온의 값과 비교하면 106-109배 정도 작은 값이다. 따라서 고분자 피막내에 좁은 공간내에 리간드 이온이나 Zn^{2+}가 강하게 회합된 상태로 잡혀 있음을 알 수 있다. 따라서 이 수식된 전극은 안정하며 금속이온의 포집에 유용함을 알 수 있다. 두 전극에서 EBT/glu와 Zn^{2+}에 대한 값들을 비교하면 후자가 3.8배 정도 큰 값이다. 이 결과는 크기가 상대적으로 작은 Zn^{2+} 이온의 확산이 다소 유리하기 때문에 나타나는 결과이다.

Quartz Crystal Microbalance. GC를 재료로 한 QCA전극이 없으므로 Pt전극을 사용하였으며, bpb의 중합조건은 단량체 농도를 2.0 mM농도로 하고 전해질용액은 0.1 M TBAP/CH_3CN이었으며, 0-1.30 V(vs Ag/AgCl)의 전압범위에서 3회 CV를 행한 결과이다. 중합하기 전후에 진동수의 차이 101 Hz였다. 주파수의 측정에서 오차범위는 ±1 Hz이며 상대표준편차는 8%였다.

$$\Delta m = \Delta F \times 9.107\times10^{-8} g\,Hz^{-1}cm^{-2} \quad (2)$$

따라서 식 (2)[24]으로부터 중합된 p-bpb의 양은 $9.20\times10^{-6}gcm^{-2}$이다. 이 양은 CV의 횟수로 조절할 수가 있다. 여기서는 *Fig.* 1A의 첫째 산화파의 면적으로부터 계산된 피복율(Γ) 이 $3.25\times10^{-10}mol\,cm^{-2}$이다. 이를 고려하면 중합된 고분자 피막의 양은 $2.83\times10^{4}g\,mol^{-1}$이 된다. 피막을 너무 두껍게 입히면 낮은 피막자체의 전도성으로 인하여 CV특성이 나빠지고 너무 얇으면 전기화학적 활성자리의 부족으로 금속이온의 포집능이 감소하는 단점이 나타난다. 따라서 피복율을 2-4의 범위에 있도록 조절하였다.[6] 이 Pt/p-bpb형의 전극을 인산염 완충용액에서 본 EQCM의 결과가 *Fig.* 4A이다. 전압변화에 따른 진동수의 변화는 0-0.37 V범위에서 가장

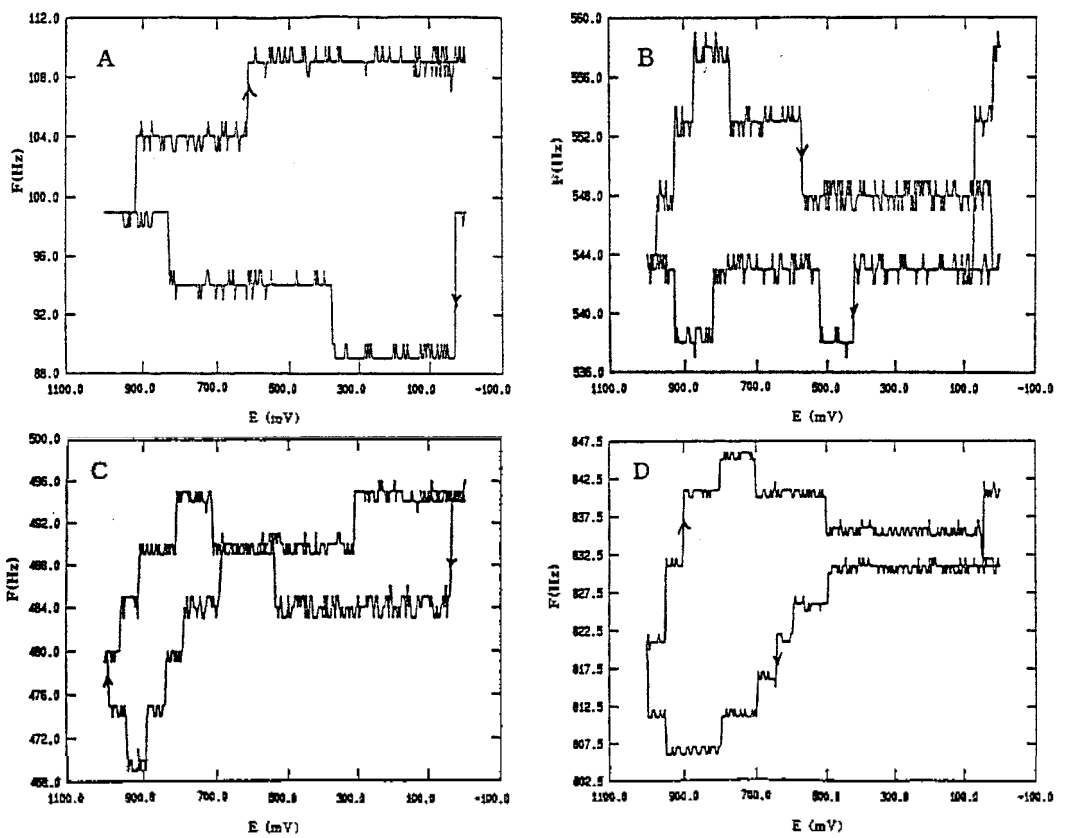

Fig. 4. The frequency changes vs. potential curve of GC/poly-bpb(A), GC/poly-bpb, EBT, GSSG(B), GC/poly-bpb, EBT, Zn^{2+}(C) and GC/poly-bpb, EBT, GSSG, Zn^{2+} (D) electrode in phosphate buffer(pH=7.07).

Table 1. Frequency change for the electrode types and number of ions involved in redox procedure at 0.77 V

Electrode type	ΔF(Hz)	Number of pumping ions at one CV
Pt/p-bpb	10.5	32 ions of PO_4^{3-}
Pt p-bpb, EBT, GSSG	9.9	2.6 ions of EBT/GSSG
Pt p-bpb, EBT, Zn^{++}	11.9	7 ions of Zn^{++} EBT
Pt p-bpb, EBT, GSSG, Zn^{++}	34.2	147 ions of Zn^{++}

크고 아연 이온의 산화과정이 나타나는 0.7~0.8 V에서 진동수 차이는 10.05 Hz이다. 이는 이 영역에서 pumping되는 데이온과 용매분자의 수에 관계된다. *Fig.* 4B는 리간드 이온들이 도핑 된 Pt p-bpb, EBT, GSSG형의 전극에 대한 결과이다. 산화과정에서, 0.5 V와 0.9 V부근에 진동수의 감소를 볼 수 있다. 이들은 용매분자와 두 종의 리간드 이온들이 viologen의 N^+위치에서 pumping 때문에 일어나는 현상이다. 0.7~0.8 V전압범위에서 9.9 Hz이다. *Fig.* 4C는 Pt p-bpb, EBT, Zn^{++}형의 전극에 대한 결과로 아연이온과 리간드에 의한 진동수의 변화는 11.9 Hz이다. 그리고 Pt p-bpb, EBT, GSSG, Zn^{++} 형의 전극에 대한 결과를 *Fig.* 4D이며, 해당영역에 진동수 변화는 34.2 Hz이다. 이 결과들을 *Table* 1에 수록하였다. 수식된 전극으로 아연이온을 포집하였을 때 Pt p-bpb, EBT, GSSG, Zn^{++}와 Pt p-bpb, EBT, GSSG전극에서 진동수의 차이는 41.8 Hz였다. 따라서 피막전극에 포획된 전체 이온은 1.17×10^4gmol^{-1}이다. 이는 180개의 아연이온이 포집되었음을 나타내므로 산화-환원과정에서 pumping에 관여하는 이온은 포획된 전체중의 81.7%에 해당한다. 이는 Pt p-bpb, EBT, Zn^{++}형의 전극에서 보다 3배정도 큰 값이다. 그러므로 이 전압범위내에서 포획된 이온들 중에 고분자 피막 상에서 회합된 상태로 존재하는 18.3%는 리간드 이온들과 함께 피막의 기공 내에 갇혀 있음을 알 수 있다. *Table* 1에는 각 전극형태에서 redox과정에 관여하는 이온의 종과 수를 수록하였다. Pt/p-bpb, EBT, GSSG형의 전극에서 환원과정동안에 이탈하는 EBT/GSSG이온의 수가 2.6으로 작은 것은 이 전압영역에서 리간드 이온들이 안정하게 전극 상에 회합되어 있음을 의미한다.

결 론

단량체인 N,N'-bis(2-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridine의 PF_6^-염을 합성하고 이를 전기화학적으로 유리탄소 전극 표면에 전기량을 조절하여 3~4겹정도 중합하였다. 이 전극을 eriochrome black T와 산화형 glutathione을 1:1로 한 용액으로 수식한 GC/poly-bpb, EBT, GSSG형의 전극을 제작하고 이로써 Zn(II)을 사전농축한 전극을 제작하였다. GC poly-bpb, EBT, GSSG형의 전극과 아연이온이 포집된 전극에서 이온의 확산계수는 각각 2.43×10^{-15}과 9.14×10^{-15} cm^{2}s^{-1}으로 피막 내에서 이온의 확산이 거의 일어나지 않고 갇혀있는 안정한 전극이다. QCM을 사용하여 Pt전극 상에 2.83×10^4gmol^{-1}의 poly-bpb를 중합하고 이를 리간드들로 수식한 후 Zn(II) 이온을 포집하였을 때 그 양이 1.17×10^4 gmol^{-1}였다. 회합된 이온의 81.7%가 CV과정 중에서 회합해리에 관여한다. 이는 Pt/p-bpb, EBT, Zn^{++}형의 전극에서 보다 3배정도 큰 값이다. 또, Pt/p-bpb, EBT, GSSG형의 전극에서 산화과정동안에 이탈하는 EBT/GSSG이온의 수가 2.6으로 작은 안정한 전극이다.

이 연구는 1999년도 경남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 씌어진 것임.

인 용 문 헌

1. Pham, M.-C.; Lacaze, P.-C.; Dubois, J.-E. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *99*, 91.
2. Diaz, A. F.; Logan, J. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 111.
3. Kanazawa, K. K.; Diaz, A. F.; Geiss, R. H.; Gill, W. D.; Kwak, J. F.; Logan, J. A.; Rabolt, J. F.; Street, G. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 854.
4. Denisevich, P.; Abruna, H. D.; Leidner, C. R.; Meyer, T. J.; Murray, R. W. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2135.
5. Peerce, P. J.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *114*, 6641.
6. Cha, S. K.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* **1990**, *2*, 274.
7. Degrand, C.; Miller, L. L. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *117*, 267.
8. Degrand, C.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5728.
9. Degrand, C.; Laviron, E. *J. Electroanal. Chem.* **1981**,

117, 283.
10. Albery, W. J.; Eddowes, M. J.; Hall, K. J.; Hillman, A. R. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 654.
11. Bookbinder, D. C.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5123; Bruce, W. A.; Wrighton, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 74.
12. Burgmayer, P.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 335.
13. Abruna, H. D.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6898.
14. Bocasly, D. C.; Bruce, J. A.; Dominy, R. N.; Lewis, N. S.; Wrighton,M. S. *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA. **1980**, *77*, 6280.
15. Willman, K. W.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *133*, 211.
16. Ikeda,T.; Leidner, C. W.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7422.
17. Campbell, M. K. *Biochemistry*; Holt, Rinehart and Winston Inc.; Orlando, 1991.
18. Cha, S. K. *J. Polymer Sci. part B* **1997**, *35*, 165; Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymer*; Mercel Dekker Inc.; 1986, vol. 1, chp. 3; Cha, S. K.; Chung, J. J.; Cha, C. K.; Abruna, H. D. *J. Mat. Sci.* **1993**, *28*, 6115.
19. Li, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 225.
20. Dalton, E. F.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6383.
21. Cosnier, S.; Innount, C.; Jouanneau, Y. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3198; Abruna, H. D.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6898.
22. Wu, Q.; Storrier, G. D.; Pariente, F.; Wang, Y.; Shapleigh, J. P.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4856.
23. Sawyer, D. T.; Roberts, Jr. J. L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*; John Wiley & Sons; 1974, chp. 4.
24. Buttry, D. A.; Ward, M. D. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355.