

단 신

벗김전압전류법을 이용한 카본나노튜브 전극에서의 구리 분석

최장군 · 정영삼 · 김낙주* · 박대원 · 정건웅** · 김래현** · 권용재†

서울과학기술대학교 에너지환경대학원

*서울과학기술대학교 정밀화학과

**서울과학기술대학교 화학생명공학과

139-743 서울시 노원구 공릉로 232

(2012년 5월 20일 접수, 2012년 6월 23일 채택)

Analysis of Trace Copper Metal at The Electrode Consisting of Carbon Nanotube using Stripping Voltammetry

Changkun Choi, Youngsam Jung, Nack-Joo Kim*, Daewon Pak, Kun-Yong Chung**, Lae-Hyun Kim** and Yongchai Kwon†

Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology

*Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Science and Technology

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology,

232 Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

(Received 20 May 2012; accepted 11 June 2012)

요 약

본 연구에서는 환경오염을 발생시키는 주요한 중금속 물질의 하나인 구리를 상대적으로 쉽게 검출하기 위해, CNT 전극 및 벗김전압전류법을 이용하여 구리 금속의 감도 향상을 위한 최적조건 및 민감도를 평가하였다. 또한 구리의 벗김반응이 발생될 때의 반응 메커니즘에 대한 연구도 수행하였다. 이를 위해, 네모파 벗김전압전류법 및 선형주사 전압전류법등의 전기화학적 분석법이 이용되었다. 평가 결과, 네모파 벗김전압전류법의 최적조건으로, 15 mV의 네모파폭을, 60 Hz의 주파수, -1.0V vs. Ag/AgCl의 석출전위 및 200초의 석출시간이 결정되었다. 구리 금속의 민감도를 측정한 결과 1.824 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ 의 민감도를 얻을 수 있었다. 선형주사 전압전류법을 이용하여 구리의 벗김반응에 영향을 끼치는 인자를 평가하였을 때, 확산반응 보다는 표면반응이 구리의 벗김반응 성능에 영향을 끼치는 것으로 측정되었다. 이러한 전기화학적 분석 결과가 다른 참고문헌들과 비교되어졌고, 구리금속의 민감도 측면에서 본 연구에서 제안한 CNT 전극의 우수함이 입증되었다.

Abstract – In the present study, we evaluate the sensitivity and optimal stripping voltammetry (SV) conditions of copper (Cu), which is one of the main trace heavy metals inducing the environmental contamination, using carbon nanotube (CNT) electrode. In addition, the reaction mechanism of stripping reaction of Cu is investigated. The electrochemical analyses such as squarewave stripping voltammetry (SWSV) and linear scan voltammetry (LSV) are used for the evaluations. As a result of that, the best SWSV conditions like squarewave amplitude of 15 mV, frequency of 60 Hz, deposition potential of -1.0V vs. Ag/AgCl and deposition time of 200s are determined with the measured Cu sensitivity of 1.824 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$. As a driving force affecting the stripping reaction of Cu, surface reaction is more dominant one than diffusion. These results are compared with other reference results and it is confirmed that our suggested CNT electrode gives rise to better Cu sensitivity result than other references.

Key words: Carbon Nanotube, Stripping Voltammetry, Trace Copper, Limit of Detection, Sensitivity

1. 서 론

산업발전과 더불어 환경오염을 발생시키는 중금속 이온들에 의해 대기, 수질 및 토양오염 문제가 심각해지고 있다. 특히, 식용수가 접

점 귀해지므로 이러한 식수원으로 쓰이는 강물의 중금속에 의한 오염을 쉽고 정확하게 측정하는 방법을 개발하는 것이 중요해지고 있다. 이러한 식용수의 중금속 오염 정도를 측정 및 지속적으로 모니터링 하기 위해 쉽게 이용 가능하고 정확한 값을 나타낼 수 있는 중금속센서의 개발이 필수적이다.

식용수를 오염시킬 수 있는 다양한 중금속 중 구리(Copper)는 인체 및 동식물에 미치는 영향이 크기 때문에 식용수에 포함된 구리를

† To whom correspondence should be addressed.

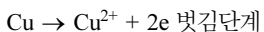
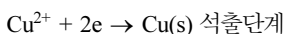
E-mail: kwony@seoultech.ac.kr

‡ 이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

정밀하게 측정하는 것은 중요하다. 구리에 의해 발생하는 문제의 경우 구리를 과량 섭취했을 때, 사람의 피부 신장에 문제를 발생시킬 수 있고, 식물이 구리에 의해 영향을 받으면 식물뿌리의 발육을 더디게 한다. 또한, 구리는 하천으로 흘러드는 물들을 전달하는 파이프의 부식을 초래하여 간접적으로 물의 오염을 심화시킨다. 세계보건기구(World Health Organization; WHO) 규칙에 의하면, 식수로 사용되는 물의 경우 구리의 최대 허용 가능량이 5 ppb이다[1,2].

현재까지 이러한 구리를 효율적으로 측정하기 위한 많은 방법들이 시도되었다. 대표적인 방법들로는 분광광도법(Spectrophotometry) 및 유도결합플라즈마 질량광도법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) 등이 있다[3,4]. 하지만, 위에서 언급된 방법들은 장비 자체가 상당히 고가이며, 전처리 시간이 상당히 길다는 단점이 있어서 지속적으로 사용하는 것에 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 분석방법으로 벗김전압전류법(Stripping Voltammetry)가 제안되었다. 이 방법은 다른 방법들에 비해 저가면서 부피가 작은 분석장비를 이용할 수 있고 분석시간이 짧으며 상대적으로 분석하려는 대상물질의 농도가 낮더라도 사용 가능하다는(즉, 감도가 우수한) 장점이 있다.

벗김전압전류법은 크게 농축과정, 휴지시간 및 벗김과정으로 구성된다[5,6]. 석출과정에서는 작업전극 표면에 목적하는 금속을 석출하기 위해 가해지는 전압을 네른스트 방정식을 고려하여 계산된 석출전위까지 가해서, 용액에 함유되어 있는 금속이온의 전기화학적 환원 반응을 통해 작업전극에 석출(혹은 농축)시킨다. 휴지시간 과정에서는 석출과정을 통해 전극에 석출된 금속의 농도가 일정하게 유지되고 이어지는 벗김과정을 조정한 용액상태에서 행할 수 있도록 석출과 벗김 과정 사이에서 적용시킨다. 마지막으로, 벗김과정에서는 전위를 금속-금속이온쌍의 표준전위에 도달하도록 주사시켜, 금속의 전기화학적 산화반응에 의해 금속을 재산화시키면서 발생하는 전류를 측정한다. 이론적으로, 금속의 재산화반응에 의해 얻어지는 벗김 전류는 금속농도에 비례하게 되고, 피크전위는 시료 내 금속들의 종류를 구별하는 역할을 한다. 구리의 경우 0.142 V vs. Ag/AgCl의 표준전위에서 다음과 같은 석출 및 벗김 반응을 겪게된다[7].



이러한 벗김전압전류법은 전위주사 방법에 따라 여러 가지 방법이 있으나 네모파 벗김전압전류법(Squarewave Stripping Voltammetry; SWSV)이 다른 방법들에 비해 감도는 비슷하나 빠른 전위주사 방식에 의해 실험진행 시간이 단축되는 장점 때문에 널리 이용되고 있다.

과거에, 이러한 SWSV 법을 위한 전극으로 수은을 주로 이용하였으나, 수은이 인체에 미치는 유해함으로 인해 그 사용이 점차 줄어들고 있고 대신 새로운 나노 물질을 전극으로 이용하는 방법이 제시되고 있다. 이러한 전극용 물질로는 크게 나노 크기의 백금(Pt)이나 금(Au) 촉매를 이용하는 법과 카본나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)와 같은 나노 크기의 기능성 탄소 물질을 이용하는 법으로 나뉜다. Pt 나 Au 촉매를 근간으로 하는 전극의 경우 우수한 물질전달 능력, 전극 민감성에서의 우수성이 있으나 비싼 Pt 및 Au 촉매를 사용해야 한다는 단점이 있다[2,8]. 반면 CNT를 전극물질로 이용할 경우, 귀금속 촉매보다 저렴한 재료 비용 뿐 아니라 CNT의 우수한 전자전달능력 및 물질전달 능력, 뛰어난 기계적/구조적 성능, 우수한 내부식성 및 넓은 활성 표면적 및 적절한 기공도를 가

진 구조 때문에 우수한 센서민감도 및 내구성을 가지는 것으로 보고되었다[9,10].

본 논문에서는 식용수에 함유된 주요한 중금속 물질의 하나인 구리를 대상으로 CNT 전극 및 SWSV 법을 이용하여 구리 금속의 감도 향상을 위한 최적조건 및 감도 측정 결과를 평가하며 이를 바탕으로 구리금속의 센서 대상물질로서의 반응 메커니즘을 밝혀냈다. 이를 위해, SWSV 법 뿐 아니라 선형주사 전압전류법(Linear Scan Voltammetry, LSV)와 같은 전기화학적 특성 평가 방법이 또한 이용되었다.

2. 실험방법

본 실험에 사용되는 구리 표준 용액은 Kanto Chemical사에서, 전해질로 이용한 황산(95.5%)은 Samchun Pure Chemical사에서 구매하였다. 전극제로 사용되는 CNT는 Carbon Nanotech사에서 구매하였다. 구리이온을 감지하는 센서와 관련된 전기화학 실험 및 분석을 위해서 사용된 정전위기(Potentiostat)는 Wonatech사의 ZIVE SP2 모델을 이용하였다.

구리 이온 탐지를 위한 작동전극(Working Electrode)의 전극제로 쓰이는 CNT는 반죽(Paste) 형태로 제조된다. 이러한 CNT 반죽을 만들기 위한 공정은 다음과 같다. 첫째, CNT를 증류수로 세척 및 여과를 3회 실시한 후 60 °C에서 12시간 동안 건조시킨 후, 둘째, CNT 분말 1 g 과 미네랄오일 0.3 g을 막사사발에서 잘 섞어 탄소 반죽한다. 이와같은 CNT 전극촉매 제조공정은 Fig. 1에 나타내었다. 작동전극체 제작을 위해서는 지름 1.1 mm의 모세관(Capillary tube)을 약 2 cm 길이로 잘라서 사용하였으며, 모세관 일부분을 탄소반죽으로 충전하고, 구리선의 한쪽 면을 탄소반죽에 다른 쪽 면을 외부회로에 연결하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl⁺, 보조전극으로는 Pt wire를 이용하였다. 구리이온의 전기화학적 평가(반전지 테스트)를 위한 전해질로는 0.1 M 황산이 이용되었고 구리표준 용액의 전해질로의 첨가정도에 의해 전해질 내 구리 이온의 농도가 결정된다.

전해질 내 구리이온의 석출 및 벗김반응을 최대화하기 위해서는 벗김전압전류법 실험을 좌우하는 인자들이 최적조건이 되어야한다. 벗김전압전류법에 의한 구리의 벗김반응 측정효과를 최대화 하기 위해 네모파의 증폭(Amplitude), 주파수(Frequency), 석출전위 및 석출 시간을 변화시키며 실험을 진행하였다. 석출 작업을 위해 가해진 전압은 -1.1 V vs. Ag/AgCl로 일정하게 유지하였다. 구리 벗김반응의 표면 반응 의존성을 측정하기 위해서는 LSV를 이용하였다. LSV 테

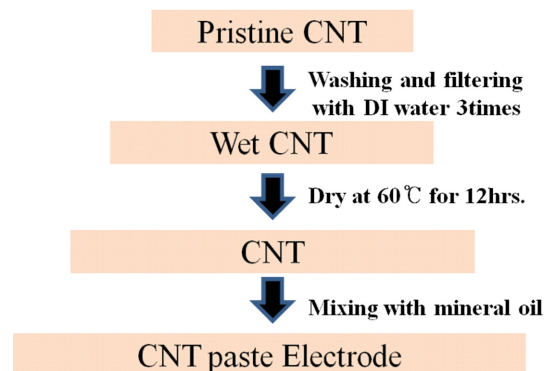


Fig. 1. Procedure for preparation of CNT electrode.

스트를 위한 전압범위는 $-0.3 \sim 0.3$ V vs. Ag/AgCl 이었고 주사속도는 100 mV/sec 였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 구리금속의 감도 최대화를 위한 벋김전압전류법 인자들의 최적 조건

구리금속의 감도를 최대화시키기 위해 네모파 벋김전압전류법의 인자들을 최적화시키는 것이 필요하다. 이러한 구리금속의 감도에 영향을 미치는 인자들로는 네모파의 증폭, 주파수, 석출전위 및 석출시간 등이 있다. Fig. 2(a-d)는 각각 네모파의 증폭, 주파수, 석출전위 및 석출시간에 따른 피크 전류 값을 측정한 벋김전류 그림이다. 또한, 각 결과들의 inset 그림들은 각각의 인자의 변화에 대한 피크 전류 값을 표현한 것이다. 이 실험을 위해 100 ppb 농도의 구리이온(Cu^{2+}) 이 0.1 M 황산 전해질에 투입되었다. Fig. 2(a)를 위해, -1.0 V vs. Ag/AgCl의 석출전위 및 200 sec의 석출시간으로 타인자들의 값을 고정시켰다. 평가결과, 증폭율이 5~40 mV로 증가하면서 피크 전류 값의 변화폭은 크지 않았으며 15 mV에서 가장 높은 값을 나타내었다. 반면, Fig. 2(b)를 얻기위해 -1.0 V vs. Ag/AgCl의 석출전위 및 200 sec

의 석출시간, 15 mV의 증폭율로 타인자들의 값을 고정시키고 주파수에 따른 피크전류의 값을 측정하였다. 측정결과 주파수를 증가시키면 피크 전류 값은 증가하나 증가폭이 너무 클 경우 전류 값이 불안정하였다. 피크 전류 값을 안정하게 얻기 위해서는 60 Hz가 최적의 주파수였다. Fig. 2(c)는 구리이온의 전극으로의 적층전위 증가에 따른 피크 전류 값 변화를 나타내었다. 조작조건으로는 15 mV의 증폭율 및 60 Hz의 주파수, 200 sec의 석출시간이 고정되었다. 실험 결과, 석출전위가 -1.0 V vs. Ag/AgCl일때부터 피크 전류 값은 포화되어 전위가 증가하더라도 더 이상 증가하지 않았다. 이러한 실험 결과에 의해 최적 석출전위는 -1.0 V vs. Ag/AgCl로 결정하였다. Fig. 2(d)는 구리이온의 전극으로의 적층시간 증가에 따른 피크 전류 값 변화를 나타내었다. 조작조건으로는 -1.0 V vs. Ag/AgCl의 석출전위 및 15 mV의 증폭율 및 60 Hz의 주파수 조건이 이용되었다. 적층시간이 증가하면서 피크 전류 값도 증가하였으나 점차 증가폭이 감소하면서 200초 이후에는 피크전류의 변화 없이 불규칙한 전류값이 검출되어 200초를 최적 조건으로 결정하였다. 결론적으로 구리 중금속의 SWSV에 의한 벋김전류를 측정하기 위한 최적 조작조건으로 15 mV의 네모파증폭율, 60 Hz의 주파수, -1.0 V vs. Ag/AgCl의 석출전위 및 200초의 석출시간이 결정되었고, 후속 구리이온의 검출과

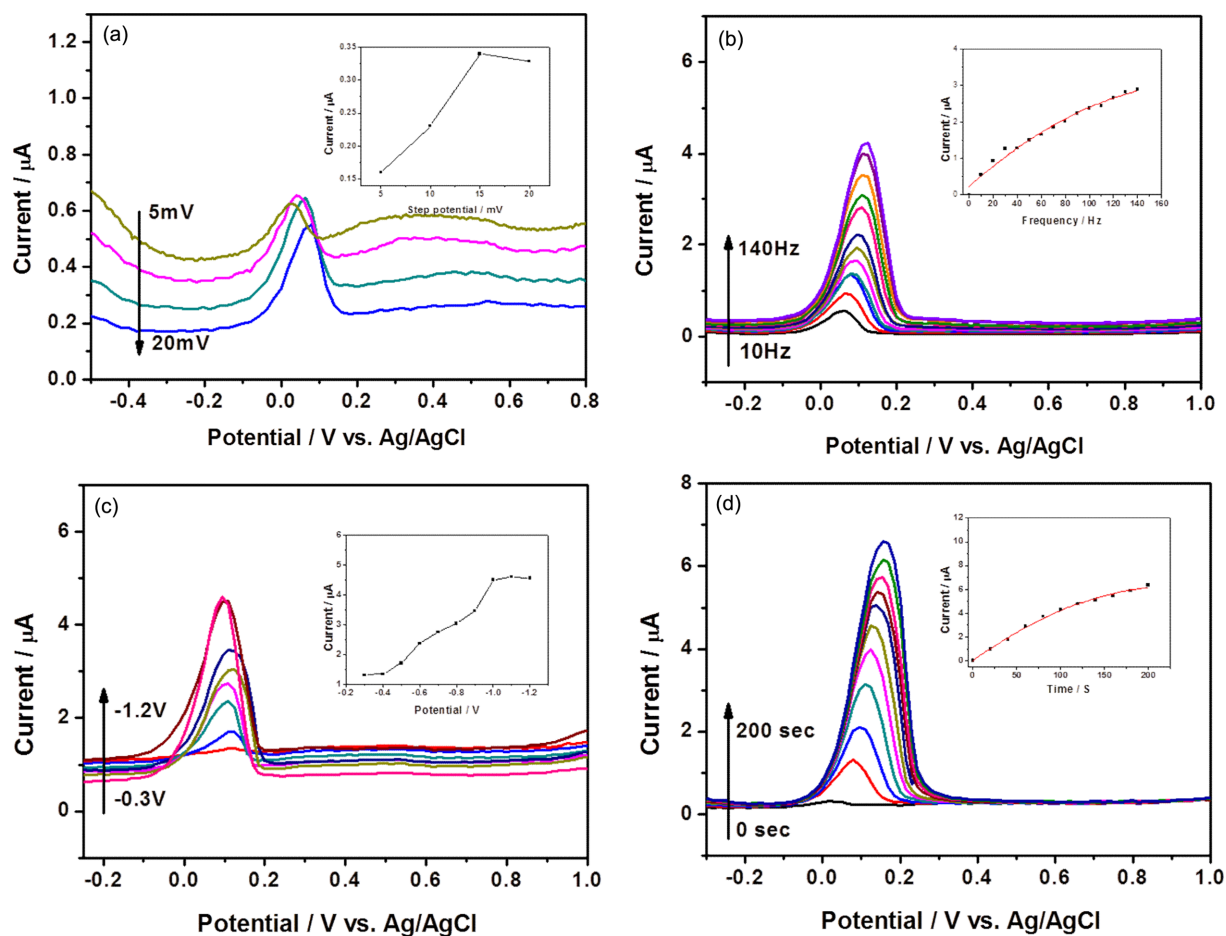


Fig. 2. Effects of operational conditions of squarewave stripping voltammetry on stripping reaction of Cu; (a) effect of squarewave amplitude on stripping reaction current of Cu, (b) effect of frequency on stripping reaction current of Cu, (c) effect of deposition potential on stripping reaction current of Cu, and (d) effect of deposition time on stripping reaction current of Cu. The insets display the curves representing the relationship between peak current of Cu stripping reaction and operational condition of squarewave stripping voltammetry. For gaining these results, 100 ppb Cu^{2+} is inserted into 0.1M sulfuric acid electrolyte, while Pt wire and Ag/AgCl were used as a counter and reference electrode, respectively.

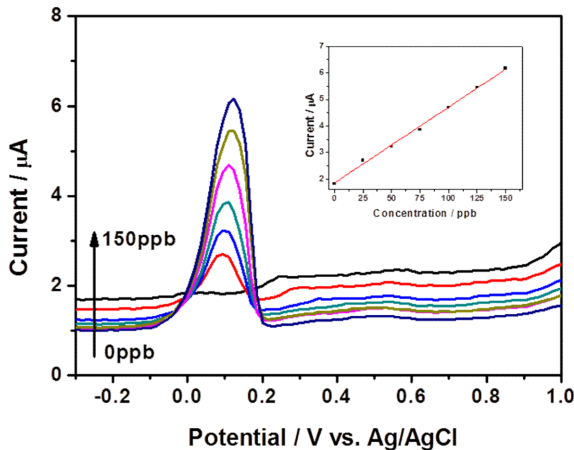


Fig. 3. Anodic squarewave stripping voltammetry of CNT electrode in 0.1 M sulfuric acid containing various concentrations of Cu^{2+} . For the test, the optimal Cu^{2+} deposition conditions such as squarewave amplitude of 15 mV, frequency of 60 Hz, deposition potential of -1.0 V vs. Ag/AgCl and deposition time of 200 s were used. The inset displays resulting calibration plot between Cu^{2+} concentration and peak current of Cu stripping reaction. Peak current of Cu stripping reaction is linearly proportional to Cu^{2+} concentration ($I_p = 0.03C + 1.85$, Here, unit of I_p is μA and that of C is ppb).

관련된 네모파 벗김전압전류법을 이용한 전기화학적 분석에서 위의 최적 조건이 이용되었다.

3-2. 구리금속의 벗김전압전류법을 이용한 감도 측정

구리이온의 감도를 측정하기 위해 벗김전압전류법을 이용하여 구리이온 농도를 변화시키면서 피크 전류 값을 측정하였다. Fig. 3은 이러한 구리이온의 농도변화에 따른 벗김전류 피크 값을 나타낸 것이다. 0.1 M 황산전해질에 주입된 구리이온의 농도는 0~150 ppb였고 구리이온 적층시간은 200초였다. 구리 이온의 농도가 증가함에 따라 피크 전류 값은 선형적으로 증가하였다($I_p = 0.03C + 1.85$, $R^2 = 0.996$, 여기서 I_p 의 단위는 μA 이고 C 의 단위는 ppb임). 이러한 구리농도의 변화에 따른 피크 전류 값의 기울기로부터 센서 민감도 (sensitivity)를 평가할 수 있다. 평가결과, 본 연구에서 이용한 CNT 전극을 이용한 구리이온의 민감도는 $1.824 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 이고 S/N 비율이 3일 때, 검출한계 농도는 20 nM 이었다. 이러한 구리이온의 민감도 및 검출한계 농도는, Au 전극을 이용한 Zhang 그룹 결과나(민감도, $0.0075 \mu\text{A}/\mu\text{M}$)[2] glass carbon (GC)/4-carboxyphenyldiazonium tetrafluoroborate (DCOOH) 전극을 이용한 Betelu 그룹의 결과(민감도, $10.6 \times 10^{-9} \mu\text{A}/\mu\text{M}$) [11] 보다 우수한 결과임을 나타낸 것이다.

3-3. 구리금속의 선형주사 전압전류법을 이용한 반응성 측정

구리금속의 벗김반응이 표면반응성에 의지하는지 아니면 구리이온 확산성에 의존하는지를 확인하기 위해 주사속도를 변화시키며 선형주사 전압전류법을 수행하였다. 선형주사를 위한 전압 범위는 $-0.3 \sim 0.3$ V vs. Ag/AgCl 였고, 0.1 M 황산전해질에 100 ppb의 구리이온 농도가 주입되었다. 구리이온 적층시간은 200초였다. 선형주사 전압전류 결과는 Fig. 4(a)에, 주사속도 변화에 따른 피크 전류 값 변화를 나타낸 결과는 Fig. 4(b)에 나타내었다. Fig. 4(b)에 의해 주사속도 변화에 따라 피크 전류 값 변화가 선형적으로 변하였다(I_p

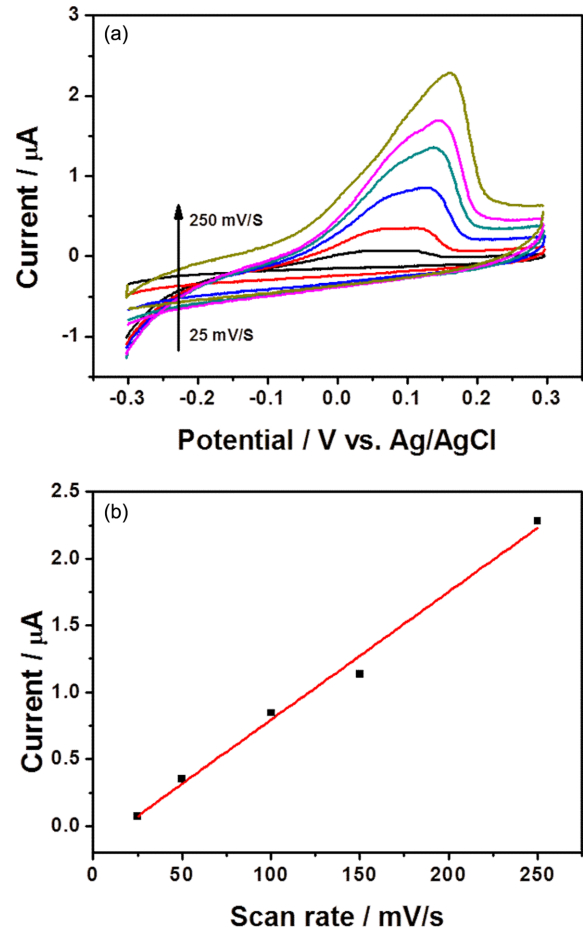


Fig. 4. Effect of voltage scan rate on stripping reaction of Cu; (a) effect of voltage scan rate on peak current of the Cu stripping reaction and (b) its calibration plot. For the test, voltage scan range used was $-0.3 \sim 0.3$ V vs. Ag/AgCl and voltage scan rate was ranged from 0 to 250 mV/sec with the increment of 50 mV/sec, while 100 ppb Cu^{2+} is inserted into 0.1 M sulfuric acid electrolyte. Other conditions are the same to Fig. 3.

$= 0.009v - 0.164$, 여기서 I_p 의 단위는 μA 이고 v 의 단위는 mV/sec 임). 이는 구리의 벗김반응에서 구리의 확산이 아닌 표면반응이 유효 단계임을 보여주는 결과이다[12,13]. 참고문헌 12 및 13에 의하면 피크 전류 값이 주사속도에 비례하면 표면반응 유효이고, 반면 주사속도의 이분의일승에 비례하면 확산 유효임을 보여주었다. 이러한 이론 및 실험결과의 적용을 통해 구리의 CNT 전극근처에의 확산은 빠르게 진행되고, 표면에서의 반응성에 의해 그 센서 성능이 결정된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 환경오염을 발생시키는 주요한 중금속 물질의 하나인 구리를, CNT 전극 및 네모파 벗김전압전류법을 이용하여 구리금속의 감도 향상을 위한 최적조건 및 민감도를 평가하였다. 또한, 구리가 벗김공정 진행시에 유효단계가 무엇인지를 측정하였다. 측정 결과 15 mV의 네모파증폭율, 60 Hz의 주파수, -1.0 V vs. Ag/AgCl의 석출전위 및 200초의 석출시간일 때 구리금속에 대한 민감도가

가장 우수하였다. 또한, 구리 금속의 민감도는 $1.824 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 이었고 이는 다른 참고문헌에 나와있는 민감도 결과보다 상당히 우수함을 알 수 있었다. 또한 선형주사 전압전류법을 이용하여 구리의 붓김반응에 영향을 끼치는 인자를 평가하였고, 확산반응 보다는 표면반응이 구리의 붓김반응 성능에 영향을 끼치는 것으로 측정되었다. 결론적으로 CNT 전극을 사용했을 때 구리에 대한 CNT의 민감도는 다른 전극보다 우수함을 입증할 수 있었다.

감 사

이 연구는 2012년 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
2. Zhuang, J., Zhang, L., Lu, W., Shen, D., Zhu, R. and Pan, D., "Determination of Trace Copper in Water Samples by Anodic Stripping Voltammetry at Gold Microelectrode," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 4690-4699(2011).
3. Zhu, X., Liang, H., Zhao, S., Yan, H. and Han, D., "On-line Solid Phase Extraction Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Trace Copper and Zinc in Environmental and Biological Samples," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **88**, 689-699(2008).
4. Teixeira, L. S. G., Rocha, R. B. S., Sobrinho, E. V., Guimares, P.

- R. B., Pontes, L. A. M. and Teixeira, J. S. R., "Simultaneous Determination of Copper and Iron in Automotive Gasoline by X-ray fluorescence After Pre-concentration on Cellulose Paper," *Talanta*, **72**, 1073-1076(2007).
5. Wang, J., "Stripping Analysis," J. Wiley, New York, 1988.
6. Kim, I. K. and Park, S. W., "Analytical Application of Voltammetry," *Anal. Sci. Technol.*, **9**(4), 93A-109A(1996).
7. ALS Reference electrodes, <http://www.als-japan.com/1043.html>.
8. Shin, S. H. and Hong, H. G., "Anodic Stripping Voltammetric Detection of Arsenic(III) at Platinum-Iron(III) Nanoparticle Modified Carbon Nanotube on Glassy Carbon Electrode," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**(11), 3077-3083(2010).
9. Wang, J., Heccevar, S. B. and Ogorevc, B., "Carbon Nanotube-modified Glassy Carbon Electrode for Adsorptive Stripping Voltammetric Detection of Ultratrace Levels of 2,4,6-trinitrotoluene," *Electrochem. Comm.*, **6**, 176-179(2004).
10. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. and de Heer, W. A., "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications," *Science*, **297**, 787-792(2002).
11. Betelu, S., Vautrin-UI, C. and Chauss, A., "Novel 4-carboxyphenyl-grafted Screen-printed Electrode for Trace Cu(II) Determination," *Electrochem. Comm.*, **11**, 383-386(2009).
12. Kang, X., Wang, J., Wu, H., Aksay, I. A., Liu, J. and Lin, Y., "Glucose Oxidase-graphene-chitosan Modified Electrode for Direct Electrochemistry and Glucose Sensing," *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 901-905(2009).
13. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Inc, New York(2000).