

폴리피롤에 빛을 쬐일 때 증가되는 전류의 특성

蔡沅錫 · 張禮淑 · 李範授[†] · 金廣鎭*

고려대학교 이과대학 화학과, [†]조선대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 12. 28 접수)

Characteristics of Enhanced Current by Polypyrrole under Illumination

Won-Seok Chae, Yeah-Suk Jang, Beom-Gyu Lee[†], and Kang-Jin Kim*

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received September 23, 1994)

요 약. 빛에 대한 폴리피롤(PPy)의 광전기화학적 거동을 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 과 I^-/I_2 를 산화환원종으로 수용액에서 관찰하였다. PPy은 정전압법으로 Pt과 glassy-C 그리고 ITO에 각각 중합하였으며 PPy막을 입힌 전극에 빛이 쬐여졌을 때 산화환원종의 산화환원 전위에서 전류의 증가를 얻었다. 증가된 전류는 PPy이 갖는 반도체 특성과 빛에 의한 전극표면에서의 산화환원 광열촉진에 기인하며, PPy 중합시 사용한 지지전해질의 음이온(dopants)과 산화환원종, 용액의 pH에 의존하였다.

ABSTRACT. The photoelectrochemical behavior of polypyrrole films on Pt, glassy-C and indium tin oxide(ITO) under illumination was studied in aqueous solution containing a redox couple such as I^-/I_2 or $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Polypyrrole(PPy) was coated on Pt, glassy-C and ITO electrodes using electrochemical polymerization of pyrrole by potentiostatic method. Illumination of the PPy film results in the increase of cathodic and anodic currents at redox potentials of the redox species. These enhanced currents are caused both by the semiconductor characteristics of PPy and by the photothermal acceleration of redox reaction at PPy-electrode surface, and are dependent on the pH of redox solutions and the dopants in PPy.

서 론

폴리피롤(polypyrrole: PPy)^{1,2}이나 폴리아닐린(polyaniline)³⁻⁶과 같은 전도성 고분자막은 광전기화학 전지(photoelectrochemical cell: PEC)의 전극으로 쓰이기도 하고,^{2,3} PEC에 흔히 쓰이는 반도체 전극을 광부식으로부터 보호하기도 한다.⁷⁻⁹

PPy은 H_2O_2 , peroxydisulfate와 같은 강한 산화제를 사용하여 수용액에서 합성하거나,¹⁰ 정전압(potentiostatic) 또는 정전류(galvanostatic)와 같은 전기화학적 방법으로 만들 수 있다.^{11,12} 유기용액 및 수용액에서 전기화학적으로 쉽게 중합되어 10~100 S/cm의 전기전도성을 가지며 기계적 성질이 좋아 막형태로 제조하기 쉽다.

PPy과 같은 전도성 고분자는 공액이중 결합을

갖는 고분자로 π 전자의 비편재화에 의해 바닥상태의 에너지띠와 들뜬상태의 에너지띠가 형성된다. 이러한 전자가 편재된 상태에 결손이 생기면 이 부분의 에너지는 띠에너지에서 벗어나 띠 사이에 새로운 에너지 상태를 만든다. 낮은 산화 상태에서 결손 형태는 양이온 라디칼로서 이것을 분극자(polaron)라고 한다. 산화 정도가 높아지면 이중 양전하를 띠나 스핀을 갖지 않는 쌍분극자(bipolaron)로 된다.^{13,14}

PPy의 두 가지 산화상태는 외부전압의 변화로 조절이 가능하여 양의 전위에서는 높은 산화상태인 쌍분극자로 PPy이 *n*-형 반도체의 특성을 나타내므로 빛을 흡수하여 hole(h^+)이 생성되고 이것은 용액내의 전자 주개로부터 전자를 받음으로써 산화 광전류를 보이게 된다. 그리고 음의 전위에서는 낮은

산화상태인 분극자로 PPy이 *p*-형 반도체의 성질을 나타내어 빛의 흡수로 들뜬 전자(e^- -CB)가 용액내의 전자 받개에 의해 소비됨으로써 환원 광전류를 나타내게 된다.¹² 한편 폴리아닐린 막전극에 빛을 쬐이면 어두운 상태에서 전극을 회전시키거나 용액을 저어주어야만 얻을 수 있는 빠른 대류현상을 관찰할 수 있다. 빠른 대류현상은 전류의 증가를 보이며 이러한 현상은 광열효과(photothermal effect)에 의한 광유도 전류(photo-induced current)라고 알려져 있다.^{5,6}

본 논문은 Pt, ITO, glassy C에 PPy을 입힌 전극에 대해 전압을 걸어주면서 빛을 쬐어줄 때 PPy가 가지는 반도체 특성에 의한 광전류 외에 폴리아닐린처럼 광열효과에 의한 광유도 전류도 얻을 수 있는지를 검토하였다. 아울러 산화환원종, 중합할 때 사용된 음이온, 그리고 용액의 pH가 전류변화에 미치는 영향을 알아보았다.

실 험

시약 및 기기. PPy 중합을 위해 저온 보관된 pyrrole(Janssen; 98%)과 지지 전해질로 NaClO_4 (Janssen; 99%)와 NaCl (Junsei), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ (Aldrich), poly(styrene sulfonate-Na)(Aldrich; MW=70,000)를 사용하였다. 산화환원종으로는 GR급 시약인 KI(Junsei), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Oriental), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck), KCl (Shinyo), KBr (Junsei) 등을 사용하였다. H_3PO_4 (Junsei), KH_2PO_4 (Junsei), K_2HPO_4 (Junsei), K_3PO_4 (Aldrich)을 혼합하여 완충용액을 만들었고, 동우 메디컬 시스템(DMS)사의 pH/Ion Meter DP-880을 이용하여 pH를 측정하였다.

피롤의 중합과 전류 측정 및 데이터 정리를 위하여 EG & G PARC의 potentiostat/galvanostat Model 273과 Model 270 프로그램을 사용하였고 광원으로는 250 W quartz tungsten halogen lamp(Oriel)를 이용하였으며 적외선으로 인한 온도 상승을 방지하기 위하여 7 cm 길이의 물 필터를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 기준전극은 Ag/AgCl 이며 보조전극으로는 백금망을 사용하였다. 특별히 언급하지 않는 한 모든 전압은 Ag/AgCl 기준전극에 대한 값이다.

PPy 전극제작. 기질로 사용된 Pt판(Aldrich; 99.9

%)과 glassy carbon(Union Carbide), $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (indium-tin oxide glass(300 Å); 삼성 Corning: ITO)에 전도성 접착제(Dodite D-500)를 사용하여 구리 도선을 붙인 뒤 용매에 의해서 전도성 접착제가 녹는 것을 막기 위해 1 cm^2 면적(glassy carbon의 경우: 0.7 cm^2)만을 남기고 그 위를 모두 Epoxy(Bison)로 덮어 씌웠다. 0.1 M 피롤/0.1 M NaClO_4 용액에서 아르곤으로 산소를 제거한 후 정전압법으로 +0.8 V (vs. Ag/AgCl)의 전압을 걸어주면서 원하는 전하량 만큼 흘려주어 PPy막을 얻었다. 중합된 PPy의 표면은 Cambridge Instruments사의 stereoscan 360을 이용하여 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰할 수 있었다.

결과 및 고찰

PPy 중합. +0.65~+0.8 V 범위에서 일정한 전압을 걸어주면서 중성이나 약한 산성 수용액에서 피롤을 전기중합하면, 큰 전도성을 나타내고 기질위에 부착력이 좋다고 알려져 있다.¹⁵ 5~10 mC/cm^2 정도의 전하량을 흘려주었을 때 PPy의 막형성을 육안으로 확인할 수 있었으며 100 mC/cm^2 정도에서는 불투명한 짙은 검은 막을 형성하였다. Fig. 1은 PPy막이 0.1 M 피롤/0.1 M NaClO_4 에서 Pt에 중합될 때의 chronoamperogram이다. 일정 시간 후에 더 이상 전류의 증가가 없는 것은 자라나는 막의 낮은 전도도에 의하여 PPy의 성장 속도가 제한되기 때문이다.¹⁶ 56 mC/cm^2 전하밀도가 약 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 두께의

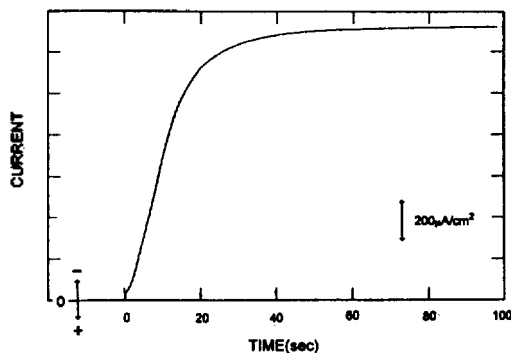


Fig. 1. Chronoamperometry response for the electrochemical polymerization of PPy film on ITO in Ar-saturated 0.1 M pyrrole/0.1 M NaClO_4 at $E_{app.} = +0.8\text{ V}$.

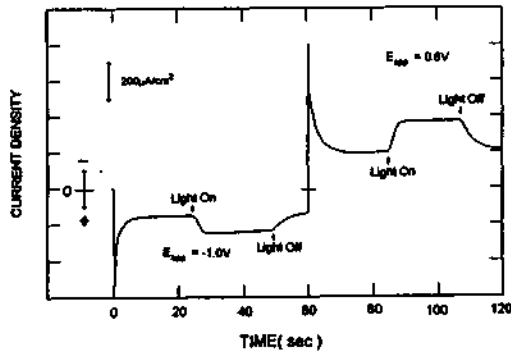


Fig. 2. Double potential step chronoamperometry response of PPy(ClO₄⁻)/ITO in O₂-saturated 7.5×10⁻³ M KI/0.3 M NaClO₄.

막을 생성시킨다.¹⁷

광전류와 광유도 전류. Fig. 2는 산소로 포화시킨 7.0×10⁻³ M KI 용액에서 PPy(ClO₄⁻)/ITO 전극에 일정전압을 걸고 빛을 쬐일 때 전류량의 변화를 나타낸다. PPy(ClO₄⁻)/ITO는 지지전해질인 NaClO₄를 사용하고 ITO기질 위에 PPy를 증착하였음을 표시한 것이다. PPy막 전극에 -1.0 V와 +0.6 V의 외부전압을 걸어주고 빛을 쬐여주면 각각 환원전류와 산화전류가 증가하는 것을 볼 수 있다.

$E_{app} = +0.6$ V에서 PPy은 높은 산화상태인 쌍분극자의 상태로 존재함으로써 *n*-형 반도체처럼, 빛이 흡수되어 생성되는 h^+ 이 용액과의 계면으로 이동하여 아래 반응 (1)과 같이 전자 주개인 I⁻로부터 전자를 받아 산화전류의 증가를 보이게 된다.

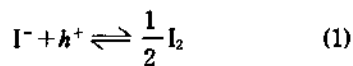


Fig. 2의 실험조건과 동일한 조건으로 KBr과 KCl 용액에 대해 빛에 의한 전류변화를 PPy(ClO₄⁻)/ITO 전극으로 확인한 결과, KI 용액의 경우와는 달리 $E_{app} = +0.6$ V에서 증가되는 전류가 관찰되지 않았으며 이는 Br⁻/Br₂과 Cl⁻/Cl₂의 산화환원 준위가 I⁻/I₂에 비해 각각 0.5 V 및 0.8 V 더 양의 전위를 갖고 있기 때문에 PPy막에서 빛에 의해 생성된 h^+ 의 에너지 준위에서 Br⁻와 Cl⁻를 산화시킬 수 없음을 알 수 있었다.

반면에 $E_{app} = -1.0$ V에서는 빛을 쬐여주면 환원전류가 증가하는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 이것은

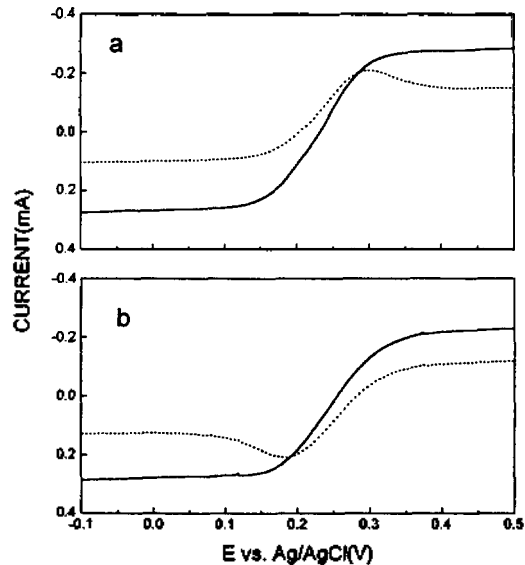


Fig. 3. Linear sweep voltammograms at PPy(ClO₄⁻)/Pt in 1.0×10⁻² M K₄Fe(CN)₆ + 1.0×10⁻² M K₃Fe(CN)₆/0.1 M NaClO₄. Anodic (a) and cathodic (b) scan. Scan rate: 1 mV/sec, solid line: illumination and dotted line: dark condition.

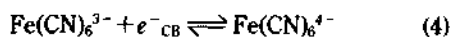
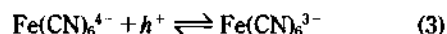
음의 전위에서 PPy가 *p*-형 반도체처럼, 빛에 의하여 들뜬 전자(e^-_{CB})가 용액과의 계면으로 흘러서 용액 내의 녹아있는 산소와 함께 PPy 전극에서 반응 (2)를 촉진시키기 때문이다.



이를 확인하기 위하여 0.1 M NaClO₄ 지지전해질에 아르곤으로 포화시켜 산소가 제거된 용액에 대해서 위와 같은 조건으로 실험한 결과, -1.0 V에서는 환원전류가 관찰되지 않았다. 따라서 산소가 포화된 7.0×10⁻³ M I⁻ 용액에서 음의 전위를 걸었을 때 증가된 환원전류는 반응 (2)와 같이 수용액 중에 녹아있는 산소의 환원반응에 기인하는 것을 확인할 수 있었다.

산화환원이 가역적으로 일어나는 화학종을 선택하여 빛에 의한 산화환원 전류의 영향을 조사하였다. Fig. 3은 Fe(CN)₆^{4-/3-} 산화환원쌍이 들어있는 0.1 M NaClO₄ 수용액에서 PPy(ClO₄⁻)/Pt을 전극으로 하여 전압에 따른 전류변화를 조사한 결과이다. Fig. 3의 (a)는 산화반응이 일어나는 주사방향이며 (b)는 환원반응을 일으키기 위한 주사방향으로서, (a)와 (b)의

접선은 어두운 상태에서, 실선은 빛을 쬐여주면서 얻은 전류전압 곡선이다. 봉우리 전위를 전후하여 PPy막에 빛이 쬐여지면 산화전류와 환원전류가 모두 증가한다. 즉, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 의 산화전류 곡선은 +0.3 V에서 봉우리 전위(E_{pc})를 보이고 그 보다 더 양의 전위에서는 산화전류가 증가하고 있다. 환원전류 곡선에서도 봉우리 전위($E_{pc} = +0.19 \text{ V}$)보다 더 음의 전위에서는 PPy가 빛을 흡수함으로써 환원전류가 증가하고 있다. 0.3 V보다 더 양의 전위를 걸어주면 PPy은 높은 산화상태로 되어 쌍분극자 상태로 존재하기 때문에 *n*-형 반도체의 특성을 갖고 있으며, 따라서 빛이 쬐여지면 원자가 띠에서 h^+ 은 용액과 접한 계면으로 이동하여 전자 주개인 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 로부터 전자를 받아 산화전류의 증가를 나타낸다(반응 (3)). 반면에 0.19 V보다 더 음의 전위를 걸어주면 PPy은 산화상태가 낮은 분극자로서 *p*-형 반도체의 특성을 갖게 되고, PPy이 흡수한 빛에 의하여 들뜬 전자(e^-_{cb})가 용액내의 전자 받개인 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 와 반응 (4)에 의해 환원전류를 증가시킨다.



또한 Fig. 3의 전류전압 곡선에서 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 의 산화환원 봉우리 전위 이후에서 어둠 전류와 빛을 쬐여줄 때 전류의 형태가 다른 것을 관찰할 수 있다. 즉, 빛이 쬐여진 경우에는 산화 봉우리 전위보다 더 양의 전위, 그리고 환원 봉우리 전위보다 더 음의 전위에서 전류의 감소가 일어나지 않는다는 점이다. 반면에 어둠 전류는 봉우리 전위를 지나면서부터 전극 표면부근에서 산화환원종의 농도 감소로 인한 전류감소를 나타낸다. 이러한 차이는 빛의 흡수로 생기는 PPy막 전극표면과 용액과의 온도차이 때문에 마치 회전전극이나 용액을 교반시킬 때처럼 빠른 대류현상이 일어나 전극표면에서 산화환원종의 농도감소를 보상해 주므로, 어둠 상태에서의와 달리 전류의 감소현상이 일어나지 않는다고 보여진다. 따라서 폴리아닐린에서 관찰된 것과 같이 PPy에서도 빛을 쬐여줄 때 측정되는 전류는 PPy의 반도체 특성으로 생기는 광전류(photo-current)와 PPy막에 생기는 광열효과로 생기는 대류에 의한 광유도 전류(photoinduced current)가 합쳐서 복합적으로 나타

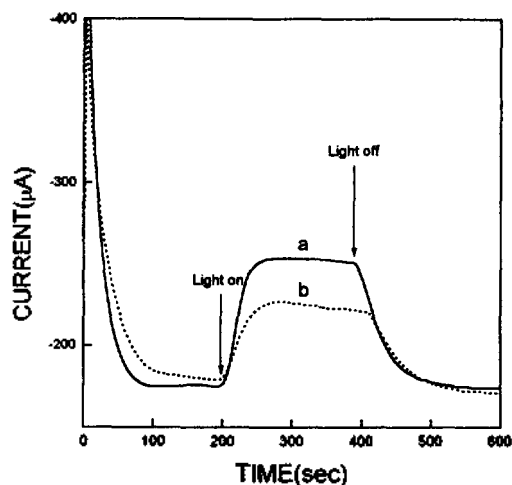


Fig. 4. Chronoamperometry response of PPy(PSS) and PPy(Cl⁻) in $1.0 \times 10^{-2} \text{ M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/0.1 \text{ M NaClO}_4$ at $E_{app} = +0.5 \text{ V}$.

난다고 볼 수 있다.

광열효과로 추가되는 전류의 특성을 조사하기 위해 시간에 따른 전류변화를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 빛이 쬐여질 때 전류의 증가속도에 비하여 빛을 차단했을 때 전류의 감쇠속도가 느렸다. PPy의 반도체 특성에 의해서만 전류가 증가하였다면 전류의 감쇠속도와 증가속도의 차이가 크지 않을 것이다. 그 이유는 아마도 PPy막 전극에 빛이 쬐여지는 초기에는 주로 PPy의 반도체 특성에 의한 광전류가 빠른 속도로 증가되지만 그 이후에는 광열효과에 의한 광유도 전류도 나타나기 때문으로 보여진다. 즉, 광열효과로 증가된 전류는 용액과 전극 표면에서의 온도 차이에 의한 대류현상으로 발생하는 전류이므로 빛이 차단되었을 경우, 열적평형에 도달할 때까지 점진적으로 감소하게 되므로 감쇠속도가 느려진다. 이러한 결과는 Li와 Dong⁶이 폴리아닐린을 입힌 전극을 어두운 상태에서 회전시킬 때 용존산소의 환원전류가 증가하는 것과, 제어하지 않은 상태에서 빛을 쬐여줄 때 그 전류가 증가하는 것이 같은 경향성을 보인다는 연구내용과 일치한다.

Dopant 음이온의 영향. PPy을 중합할 때 사용되는 지지전해질의 음이온(dopants)의 종류에 따라 증가 전류에 차이가 나타났다. Fig. 5는 PPy 중합시에 음이온으로 ClO_4^- , Cl^- , benzene sulfonate(BS),

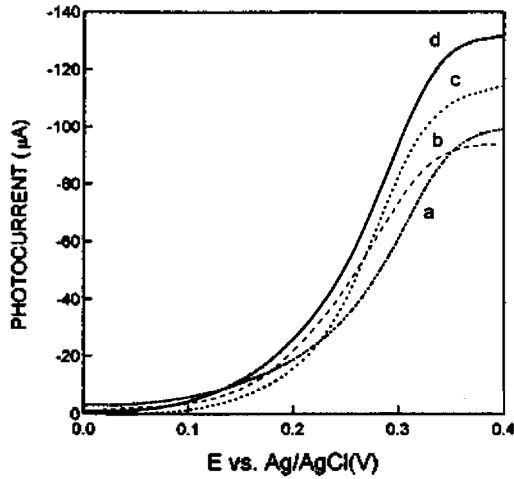


Fig. 5. Differences of increased current depending on various anion dopants of PPy/Pt in 1.0×10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6/0.1$ M $NaClO_4$. Scan rate: 1 mV/sec. Dopant anions: (a) ClO_4^- , (b) Cl^- , (c) BS and (d) PSS.

Table 1. Data of representative polypyrrole films^a

Dopant anion	Visual appearance	Density (C/mil)	Conductivity (S/cm)
ClO_4^-	rough	114	6.5
Cl^-	rough	111	10
poly (styrene sulfonate)	smooth	238	9.4

^aTaken from Ref. = 18.

그리고 수용성 고분자인 poly(styrene sulfonate-Na) (PSS)을 사용하고, 백금위에 중합한 PPy 전극에 대해 1.0×10^{-2} M $Fe(CN)_6^{4-}$ 용액에서 빛이 쬐여져 증가된 전류와 어둠전류와의 차이를 보이고 있다. 사용한 음이온들 중에서 수용성 고분자인 PSS를 지지전해질로 이용하여 PPy를 중합하여 만든 PPy (PSS)/Pt 전극에서 어둠전류는 가장 작게 나타났으나 빛이 쬐여졌을 때에는 가장 크게 전류가 증가되었다. PSS 다음으로는 BS 이온을 음이온으로 사용했을 때 산화전류가 크게 증가했고 Cl^- , ClO_4^- 순으로 줄었다. 이러한 결과를 정확히 설명할 수는 없다. 다만, 큰 크기의 음이온을 전해질(dopants)로 사용했을 때 packing density¹⁸(Table 1)가 큰 PPy를 얻게 된다. 그러므로 산화환원종이 상대적으로 작은 전극면적에서 반응에 참여하기 때문에 어둠전류는 작으나, 빛이 쬐여졌을 때 큰 밀도로 입혀진 PPy막

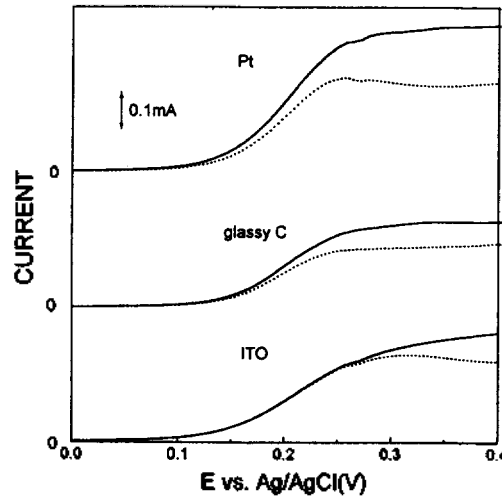


Fig. 6. Current-voltage response of various substrates PPy(ClO_4^-) in 1.0×10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6/0.1$ M $NaClO_4$. Scan rate: 1 mV/sec, solid line: illumination and dotted line: dark condition.

에서 많은 전자(e^-_{CB})와 hole(h^+)이 생성되어 전극 반응에 참여하기 때문에 전류가 크게 증가하는 것으로 보인다.

PPy막이 입혀진 기질에 따른 광전류를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 사용된 기질은 Pt과 glassy C, ITO이며, 각 기질에서 PPy의 중합조건과 광전류 측정 조건은 일정하였다. 각 기질에 PPy를 중합할 때, 같은 양의 전하량으로 중합하였으나 중합시간은 백금기질의 경우에 가장 짧았고 탄소와 ITO순으로 중합시간이 오래걸렸다. 조명에 의해 증가된 전류는 기질이 백금일 때 가장 크게 얻어졌고, 증가되는 전류의 크기가 PPy 중합속도와는 비례하였다. 이러한 이유는 각 기질에서 PPy이 중합될 때 PPy의 형태가 다르게 중합되기 때문으로 보인다. 백금기질에서 빛에 가장 민감한 형태의 PPy가 중합되어, 사용한 기질중 가장 큰 전류를 얻을 수 있었다.

pH 의존도. PPy은 용액중의 OH^- 이온에 많은 영향을 받는다. 염기성 용액에서 OH^- 는 PPy막의 라디칼 양이온과 반응하며,¹⁹ pH 8~12의 용액에서 PPy를 중합하면 전기화학적 비활성 혹은 부도체가 중합된다.²⁰ 고밀도로 중합되는 PSS을 음이온 dopant로 PPy(PSS)/Pt 전극을 만들어 1.0×10^{-2} M $Fe(CN)_6^{4-}$ 와 1.0×10^{-2} M $Fe(CN)_6^{3-}$ 혼합용액 또는 1.25×10^{-3} M I^- 용액에서 pH에 따른 전류를 측정한다

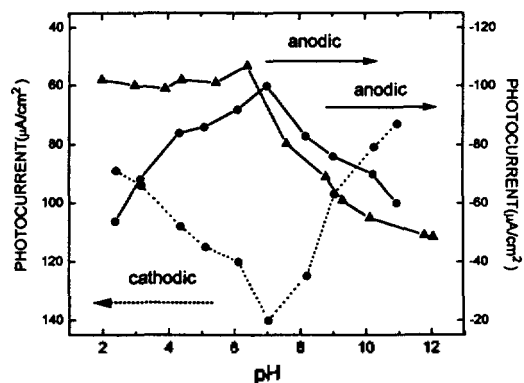


Fig. 7. pH dependence of the anodic (solid line) and cathodic (dotted line) photocurrents at $E_{app} = +0.5$ V and $E_{app} = -0.2$ V, respectively, using PPy(PSS)/Pt in 1.0×10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ and 1.0×10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$ (circles) and in 1.25×10^{-3} M KI (triangles).

결과를 Fig. 7에 보였다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 용액을 사용했을 때 중성 영역으로부터 용액의 pH가 증가 또는 감소함에 따라 산화환원전류 모두 감소하는 경향을 보였고, I^- 용액의 경우에 산성용액에서는 산화전류가 비교적 안정하였으나 염기성 용액에서는 많은 감소를 나타내었다. 전해질인 phosphate 완충용액의 pH가 염기성일 때는 피롤의 라다칼 양이온인 α -탄소가 OH^- 와 반응함으로써 카르보닐기로 되므로 전기화학적으로 비활성화되어 pH가 커질수록 산화 및 환원전류가 감소되는 것으로 해석된다.

이와는 달리 산성용액에서 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 를 산화환원쌍으로 사용했을 때 전류가 감소하는 것은 전해질 용액의 성질이 바뀌는 때문으로 보인다. 즉, 산화환원종인 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 의 산화환원 전위를 pH에 따라 전류전압 곡선으로 확인한 결과, 용액의 pH가 감소할수록 산화환원 전위가 양의 방향으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 8). 즉, 중성용액의 전류전압 곡선(Fig. 8(a))에 비하여 Fig. 8(c)인 pH=2.4의 경우에 89 mV의 봉우리 전위 이동을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 의 형식환원 전위가 +0.361 V이지만, 1 M HCl에서는 +0.71 V로 변화한다는 보고와 일치한다.²¹ 이처럼 산성에서 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 의 산화환원 전위가 더 양의 방향으로 이동함으로써 PPy막에서 생성된 h^+ 과 들뜬 e^-_{cb} 의 에너지 준위와 산화환원종인 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 와의 산

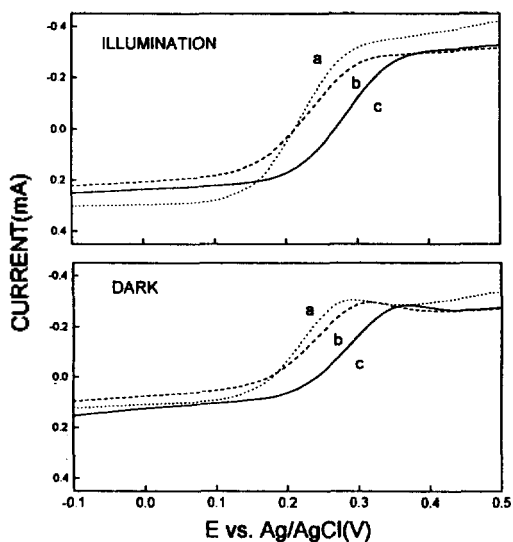


Fig. 8. Linear sweep voltammograms at (a) pH 7.0; (b) pH 4.4; and (c) pH 2.4 using PPy(PSS)/Pt in 1.0×10^{-2} M $K_4Fe(CN)_6$ + 1.0×10^{-2} M $K_3Fe(CN)_6$.

화환원 전위의 차이가 커지기 때문에 전류가 감소한 것으로 생각된다. 반면에 I^- 는 산성용액에서 산화환원 전위의 변화가 없으므로 pH에 따라 거의 일정한 전류를 나타냈다고 보여진다.

결론

PPy은 반도체의 특성을 갖고 있어서, 외부 전압에 따라 doping 상태가 달라지므로 n -형 또는 p -형으로 바뀌게 되고 빛이 PPy막에 쬐어질 경우에 산화전류 또는 환원전류의 증가가 일어난다. 전류가 증가되는 이유는 반도체 특성 뿐만 아니라 광열효과에 의한 빠른 대류현상으로 발생하는 광유도 전류의 기여도 있다. 두 가지 이유로 증가된 전류의 크기는 백금 기질에서 커다란 음이온인 PSS를 dopant로 사용하여 고밀도의 PPy를 만들었을 때 가장 크게 얻어졌다. 염기성 용액에서는 OH^- 이온의 영향으로 PPy막이 전기화학적 비활성화되기 때문에 산화환원 전류가 크지 않았으며 중성의 경우에 가장 큰 전류 증가를 관찰할 수 있었다.

본 연구는 1994년도 교육부 기초과학 학술조성비(BSRI-94-3405)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Inoue, T.; Yamase, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 985.
2. Kaneko, M.; Okuzumi, K.; Yamada, A. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *183*, 407.
3. Genies, E. M.; Lapkowski, M. *Synth. Metals* **1988**, *24*, 69.
4. Shen, P. K.; Tian, Z. Q. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1611.
5. Desilvestro, J.; Haas, O. *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 361.
6. Li, Z.; Dong, S. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1003.
7. Noufi, R.; Tench, D.; Warren, L. F. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2597.
8. Noufi, R.; Nozik, A. J. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2261.
9. Frank, A.; Honda, K. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1933.
10. Gardinni, G. P. *Adv. Heterocycle. Chem.* **1973**, *15*, 67.
11. Tanaka, K.; Shichiri, T.; Toriumi, M.; Yamabe, T. *Synth. Met.* **1989**, *30*, 271.
12. Chiu, H. T.; Lin, J. S. *J. Mat. Sci.* **1992**, *27*, 319.
13. Bredas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 1023.
14. Scott, J. C.; Pfluger, P.; Krounbi, M. T.; Street, G. B. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 2140.
15. Asvapiryanont, S.; Chandier, G. K.; Gunawardena, G. A.; Pletcher, D. J. *Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 229.
16. Scharifker, B. R.; Garcia-Pastoriza, E.; Marino, W. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *300*, 85.
17. Amemiya, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2845.
18. Warrent, L. F.; Anderson, D. P. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 101.
19. Jeong, S.-K.; Chon, J.-K.; Kim, K.-J. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *14*, 146.
20. Osaka, T.; Momma, T.; Kanagawa, H. *Chem. Lett.* **1993**, 649.
21. Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Ed.; Mc Graw-Hill: New York, U.S.A., 1992; p 8.129.