

텅스텐 전극에 입힌 폴리아닐린의 전기화학적 임피던스

千井鈞* · 閔丙薰†

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과

† 동양화학주식회사 중앙연구소

(1995. 8. 24 접수)

Electrochemical Impedance Analysis of Polyaniline-Film on Tungsten Electrodes

Jung-Kyoon Chon* and Byoung Hoon Min†

Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Kyung-ki 449-791, Korea

(Received August 24, 1995)

요 약. 텅스텐을 작업 전극으로 사용하여 순환 전압-전류법으로 합성한 폴리아닐린 막의 전기화학적 임피던스를 0.1 M 황산 용액에서 측정하였다. 전기 전도성을 갖는 퍼텐셜 영역에서는 고분자 막의 큰 축전-용량과 작은 저항이 직렬로 연결된 전기화학 셀이 관측되었다. 순수한 텅스텐에 입혀진 폴리아닐린은 접촉 저항을 무시할 수 있었으나, 산화 전극 막이 입혀진 텅스텐의 경우는 산화 전극 막의 저항과 접촉 저항이 관측되었다. 측정된 임피던스 데이터로부터 전극의 등가 회로를 추정하였으며, 이 등가 회로를 토대로 하여 폴리아닐린-막 안에 혼입된 이온의 물질 이동 파라미터를 산출하였다.

ABSTRACT. The electrochemical impedance spectra of polyaniline film coated on tungsten electrodes by cyclic voltammetry have been measured in 0.1 M aqueous sulfuric acid solution. An electrochemical cell composed of large redox capacitance and low resistance of PANI-film in series was in agreement with the conductive behavior reported at these potentials. When the PANI was coated on bare tungsten, the electrolytic resistance was only observed. However, on the oxidized tungsten instead of bare tungsten, the resistance of tungsten oxide and the contact resistance between PANI and tungsten oxide were additionally observed. Equivalent electrical circuits have been deduced from the impedance data. It was therefore possible to obtain the parameters of the ionic mass transport within the film.

서 론

많은 전도성 고분자는 퍼텐셜에 따라 산화 상태가 변하며 산화 상태에 따라 전도도가 크게 다르므로, 응용에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{1,2} 전도성 고분자에 대한 대부분의 전기화학적 정보는 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, cv), 정전위(potentiostatic) 또는 정전류(galvanostatic) 측정법과 같은 직류(dc) 측정법으로 조사되었으며, 비교적 근래에 교류 임피던스(ac impedance) 측정법을 적용하여 연구하고 있다.³⁻⁴

폴리아닐린(PANI)은 많은 연구자들에 의하여 가

장 폭 넓게 연구된⁵⁻¹⁴ 전도성 고분자 중의 하나이다. 그러나 임피던스 측정에 의한 연구는¹⁵⁻²¹ 주로 백금이나 금 전극에 입힌 PANI를 대상으로 하였다.

본 저자는 황산 용액에서 백금과 텅스텐 전극을 사용하여 아닐린의 전기화학적 중합에 관한 연구 보고를 하였으며,¹⁴ 이 보고에서 저자는 아닐린의 초기 단계 산화 환원 반응 구조, 폴리아닐린(PANI)의 성장 구조와 분해반응 구조, 그리고 산화 상태에 따른 구조 모형(structural model)과 산화-환원 기구(redox scheme)를 제안하였으며 백금 전극에 대한 전기화학적 임피던스 특성도 보고하였다.²¹ 텅스텐 전

극에 입혀진 PANI는 백금 전극의 경우와 달리 아닐린 단위체의 산화에 의해서만 성장하였으며, 이렇게 성장된 PANI는 백금에 입혀진 PANI보다 촘촘한 구조(compact structure)를 갖는 것으로 보고하였다.^{14(c)} 아울러서 표면을 연마하여 바로 사용하는 텅스텐과 공기 중에서 산화된 텅스텐의 경우에 생성되는 PANI의 cyclic voltammogram이 다르게 측정되었으며, 산화된 텅스텐의 경우는 전해질 용액에서 부동화(passivation)시킨 텅스텐의 경우와 일치하였다.^{14(c)} 따라서 텅스텐 전극 위에 형성된 PANI의 임피던스 정보도 백금의 경우와 다를 것으로 생각된다. 이 논문에서는 텅스텐 전극에 입혀진 PANI의 전기화학적 임피던스(electrochemical impedance) 정보를 측정하고, W/PANI-film과 WO/PANI-film의 전기화학적 거동을 규명하기 위한 등가 회로(equivalent circuit)를 제안하였다.

실 험

본 연구에 사용된 아닐린은 Fluka사 제품을 두 번 진공 증류한 후에 질소 대기압 하의 어두운 곳에 보관하였다. 지지 전해질로 사용된 황산은 분석급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 모든 전해질 용액은 전도도가 10^{-7} S/cm 이하인 이차 탈염수를 사용하여 제조하였다. PANI-film은 겔보기 면적이 1 cm^2 인 텅스텐 전극을 사용하여 0.1 M 아닐린을 포함한 1.0 M 황산 용액에서 순환 전압-전류법(cv)으로¹⁵ 제조하였다. 이 때 사용한 텅스텐은 Aldrich사의 99.9% 이상의 순도인 텅스텐 판이었다. 텅스텐은 공기 중에서 쉽게 WO_3 의 피막이 생성되는 것으로 알려져 있으므로 전처리를 안한 전극을 산화-텅스텐(WO) 전극, 연마제(최종적으로 $1 \mu\text{m}$ diamond slurry)로 표면을 연마한 전극의 겔보기 면적(apparent area)을 실제 면적(real area)으로 간주한 텅스텐을 전극으로 사용하였으며, 각각 40회 순환하여 PANI를 입혔다. 저자가^{14(c)} 앞서 보고한 결과와 $[Q_{\text{anode}} = (k'/A)(\text{CN})^2]$ Stilwell 등이¹¹ 보고한 결과에 $[\text{두께} = (7.2 \pm 1.5)Q_{\text{anode}}]$ 의하면 생성된 PANI의 두께는 W의 경우 $(4.2 \pm 0.8) \mu\text{m}$, WO의 경우 $(4.6 \pm 0.8) \mu\text{m}$ 이었다.

모든 전기화학 실험은 3-전극 셀인 EG&G사의 Princeton Applied Research(PAR) Model 377A

Coulometric Cell System을 부착한 PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 수행하였다. 기준 전극은 Luggin 모세관을 통한 포화 카로멜 전극(SCE)을 사용하였으며 본 논문에서 나타낸 모든 퍼텐셜은 이 기준 전극에 대한 값이다. 모든 실험은 상온 질소 대기압 아래서 수행하였다.

임피던스 측정은 potentiostat에 연결된 Solatron 1255 Frequency Response Analyzer를 통하여 10 mV의 교류 신호(ac signal, $0.05 \text{ Hz} < f < 100 \text{ kHz}$)를 걸어 주면서 측정하였다 이 때 사용한 프로그램은 EG&G사의 M398이었다.

결과 및 고찰

Complex-plane plots. -0.4 V 에서 0.9 V 까지 40회 순환하여 W/PANI 전극과 WO/PANI 전극을 제조하였다. 1.0 M 황산 용액에서 일정한 퍼텐셜($E_{\text{app}} = -0.2 \sim 0.9 \text{ V}$)을 걸어준 전극의 임피던스를 측정하였다. W/PANI 전극의 대표적인 Nyquist plots와

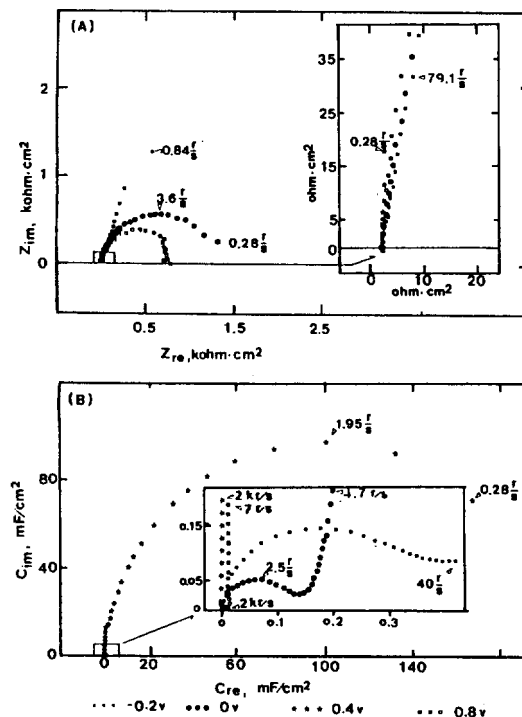


Fig. 1. Typical Nyquist (A) and Cole-Cole plots (B) of W/PANI in 1 M H_2SO_4 . Film thickness $L = 4.6 \pm 0.9 \mu\text{m}$, surface area $A = 1.0 \text{ cm}^2$.

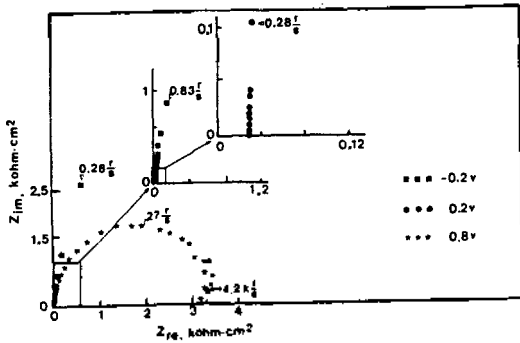


Fig. 2. Typical Nyquist plots of WO/PANI in 1 M H₂SO₄. Film thickness L=5.0±1.0 μm, surface area A=1.0 cm².

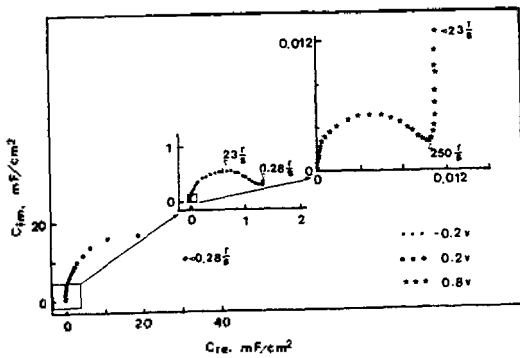


Fig. 3. Typical Cole-Cole plots of WO/PANI in 1 M H₂SO₄. Film thickness L=5.0±1.0 μm, surface area A=1.0 cm².

Cole-Cole plots을 Fig. 1(A)와 (B)에 표시하였으며, WO/PANI 전극에 대한 plots는 Fig. 2와 3에 각각 나타냈다.

W/PANI의 경우(Nyquist plots, Fig. 1(A), 4, 및 7 참조), PANI의 전도성이 나쁜 영역으로 알려진¹⁴ 퍼텐셜($E < 0.2$ V, $E > 0.7$ V)에서는 전하 이동 저항(charge transfer resistance, R_{ct})과 이중층 전기 용량(double layer capacitance, C_{dl})이 병렬로 연결된 R_{ct} - C_{dl} 회로에 의한 반원(semicircle)을 보이고 있다. 이 반원의 억제각(depression angle)이 $-0.9 \sim -10$ deg로 억제된 반원이 측정되는 것은 생성된 PANI-film의 다공성(porosity)에 의한 표면적 증가로 알려져^{18,20} 있으나, 백금의 경우($-10 \sim -20$ deg.)²¹보다 작은 것으로 보아 백금 위에 입혀진 PANI보다 더 촘촘한 구조일 것이라는 제안과 일치하고 있다. Fig.

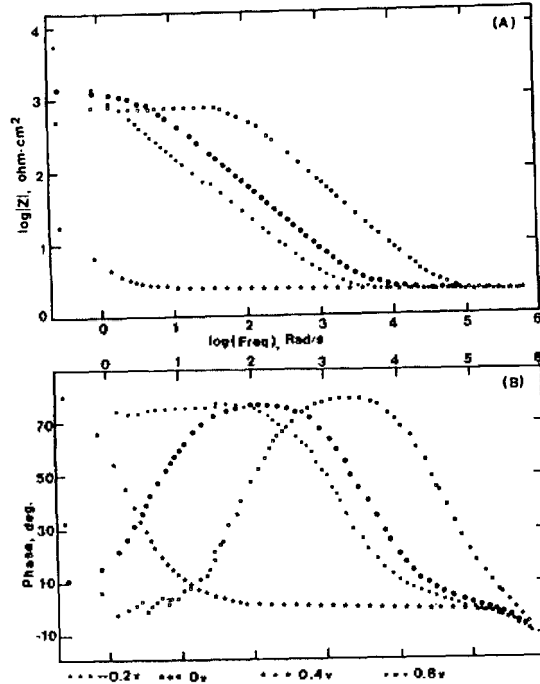


Fig. 4. Typical Bode plots of W/PANI in 1 M H₂SO₄. Film thickness L=4.6±0.9 μm, surface area A=1.0 cm². Impedance (A) and phase (B) vs. frequency.

1(B)와 같은 Cole-Cole plots에서도 높은 주파수(high frequency)에서 반경이 10~100 μF/cm²인 반원이 나타나는 것은 C_{dl} 에 의한 것으로 보인다. 그러나 전도성이 좋은(conductor) 영역으로 알려진¹³ 중간 퍼텐셜(0.2 V < E < 0.7 V)에서는 Nyquist plots에서 반원이 나타나지 않고 90 deg에 가까운 기울기를 보이는 것으로 보아, C_{dl} 보다 PANI의 산화-환원 축전용량(capacitance, C_p)이 훨씬 커서 RC 직렬 회로의 특성이 나타난 것으로 보인다. Cole-Cole plots에서 반경이 mF/cm² 이상인 반원이 관측되거나, 낮은 주파수에서 유한 확산(finite diffusion) 현상처럼 기울기가 거의 90 deg에 가까운 C_m 에 대한 C_m 의 증가 현상 역시 이를 입증하고 있다.

WO/PANI의 경우에도 Nyquist plots(Fig. 2)와 Cole-Cole plots(Fig. 3)의 모양이 W/PANI의 경우와 유사하게 나타나고 있다.

Bode plots. E_{app} 에 따른 대표적인 Bode plots은 W/PANI의 경우 Fig. 4(A) [Z vs. ω] 및 (B) [phase vs. ω]와 같고, WO/PANI의 경우 Fig. 5와 같이 측

정되었다.

높은 주파수에서의 임피던스($Z_{\omega \rightarrow \infty}$)는 W/PANI의 경우 $2.2 \pm 0.03 \Omega \text{cm}^2$, WO/PANI의 경우 $28.8 \pm 0.6 \Omega \text{cm}^2$ 로 각 경우에 E_{app} 에 무관하게 거의 같은 값을 보이고 있다. PANI를 입하지 않은 각각의 전극중 W/전해질의 경우는 PANI를 입힌 전극(W/PANI)과 동일한 값이 측정되었으나, WO/전해질의 경우에는 $4.8 \pm 0.05 \Omega \text{cm}^2$ 로 측정되었다. 더욱이 이미 보고한²¹ Pt/PANI의 경우($2.7 \Omega \text{cm}^2$)와 비교할 때, W/PANI의 경우에 측정된 값(R_d)은 용액의 저항(R_s)를 가리키고 있으나, WO/PANI의 경우에 측정된 값(R_d)은 용액의 저항(R_s), WO 전극의 저항(R_{WO}), 및 WO와 PANI의 접촉 저항(R_{Ω})이 직렬로 연결된 값으로 보이며 WO/전해질의 R_d 은 R_s 와 R_{WO} 가 직렬로 연결된 값으로 보인다. 따라서 본 실험에서 사용한 WO 전극의 산화 텅스텐 피막의 두께는 측정하지 못하였으나 $R_{\text{WO}} = 2.6 \Omega \text{cm}^2$ 인 WO_3 의 피막이 입혀진 텅스텐으로 생각되며, R_{Ω} 은 $24 \Omega \text{cm}^2$ 일 것이다. $R_d + R_s$ 값을 나타내는 낮은 주파수에서의 임피던스($Z_{\omega \rightarrow 0}$)는 Nyquist plots에서 반원이 관찰된 PANI의 전도성이 나쁜 퍼텐셜 영역에서만 관측할 수 있었다.

측전기 성질에 의하여 나타나는 중간 주파수(intermediate frequency) 영역에서 $d[\log(Z)]/d[\log(\omega)]$ 는 E_{app} 에 따라 -0.85 에서 -0.95 사이에서 관측되어 Z_{ω} 의 경우(-0.5) 보다는 순수한 축전 용량(capacitance)의 경우(-1.0)에 가까운 값으로 분포되어 있다. 앞에서 언급한 Nyquist plots에서 병렬의 RC 회로를 보이는 반원이 관측된 퍼텐셜 영역에서는 한개의 이완 시간 상수(relaxation time constant, τ , $\tau =$

$RC = 1/\omega_{0=\text{max}}$) 값이 명확히 나타나고 있다(Fig. 4(B)와 Fig. 5 참조). 이는 병렬로 연결된 R_{ct} 와 C_{dl} 이 존재함을 입증하는 것으로 생각된다.

전극의 등가 회로. 일반적으로 Nyquist plots에서 나타나는 높은 주파수의 반원은 병렬로 연결된 RC 회로, Cole-Cole plots에서 높은 주파수의 반원은 직렬로 연결된 RC 회로에 기인한다. 완전히 환원된 상태($E_{\text{app}} 0.1 \text{ V}$)나, 산화된 상태($E_{\text{app}} \leq 0.7 \text{ V}$)에서는 이러한 현상이 관측되었다. 그러나 Nyquist plots의 반원 이후에 낮은 주파수에서 Warburg 임피던스(Z_{ω})에 의하여 나타나는 기울기가 45 deg 인 비례 관계, 또는 유한-확산(finite diffusion)에 의하여 나타나는 90 deg 에 가까운 비례 관계는 관측되지 않았다. 따라서 전도성이 나쁜 완전 산화 또는 환원된 상태의 등가 회로(equivalent circuit)로 Fig. 6(A)와 같이 일반적인 전기화학 계의 R(C)R 회로를 제안하고 각 구성 성분은 Table 1과 2에 요약하였다.

전도성이 좋은 퍼텐셜 영역($0.2 \sim 0.6 \text{ V}$)에서는 Nyquist plots에서 높은 주파수에서도 반원이 관측되지 않았으며, 오히려 유한-확산 현상과 유사하게 기울기가 큰 비례 관계가 관측되었으며, Cole-Cole plots에서는 직렬의 RC에 의한 반원이 관측되었다. 전도성 영역에서는 PANI-film 자체의 축전 용량(C_f)이 크고 저항(R_f)이 작아 PANI와 전해질 사이의 계면에서 일어나는 현상보다 PANI 기질 안에서 일어나는 분극자(polaron)와 쌍분극자(bipolaron) 사이의 가역적인 불균등화(disproportionation) 반응^{14(b)}이 지배적으로 일어나기 때문으로 생각된다. Fig. 6(B)와 같은 등가 회로를 제안하고 각 구성 성분을 Table 1과 2에 요약하였다.

전해질의 저항(R_{ct}), W/PANI의 경우. Nyquist

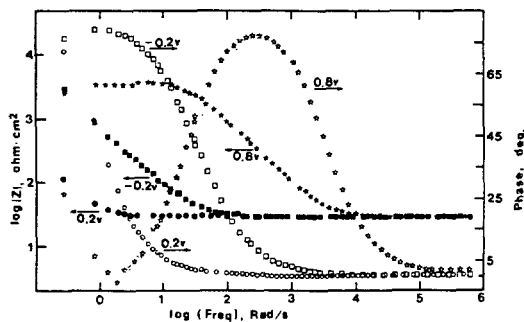


Fig. 5. Typical Bode plots of WO/PANI in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Film thickness $L = 5.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$, surface area $A = 1.0 \text{ cm}^2$.

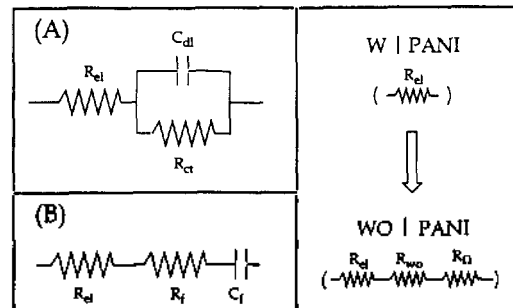


Fig. 6. Proposed equivalent circuit.

Table 1. Impedance data of a W/PANI electrode in 1.0 M H₂SO₄

E_{app} (Volt)	R_s ($\Omega \cdot$ cm^2)	R_{ct} ($k\Omega \cdot$ cm^2)	i_0 (μA)	C_{dl} ($\mu F/$ cm^2)	C_L ($mF/$ cm^2)	R_L ($\Omega \cdot$ cm^2)
-0.2	2.3	5.1	10	206	0.33	
-0.1	2.2	2.6	20	134	0.22	
0.0	2.2	1.3	40	105	0.42	
0.1	2.2				165	20
0.2	2.2				193	1.1
0.3	2.2				174	1.0
0.4	2.2				203	0.8
0.5	2.2				219	0.9
0.6	2.2				196	2.0
0.7	2.2	0.09	570	12	64	
0.8	2.2	0.85	60	10	12	
0.9	2.2	1.2	43	10	16	
(av.)= 2.2±0.03						

Table 2. Impedance data of a WO/PANI electrode in 1.0 M H₂SO₄

E_{app} (Volt)	R_s ($\Omega \cdot$ cm^2)	R_{ct} ($k\Omega \cdot$ cm^2)	i_0 (μA)	C_{dl} ($\mu F/$ cm^2)	C_L ($mF/$ cm^2)	R_L ($\Omega \cdot$ cm^2)
-0.2	27	>30	<2	750	0.75	
-0.1	28	7.1	7.2	440	0.78	
0.0	29	0.33	160	470	6.5	
0.1	29	0.005	10 ^a	50	25	15
0.2	29				35	5
0.3	29				30	5
0.4	29				30	5
0.5	29				32	4
0.6	29				31	4
0.7	29	2.7	19	11	4.4	
0.8	29	3.5	15	10	2.9	
0.9	29	3.5	15	10	3.4	
(av.)= 28.8±0.6						

^amA.

plots(Fig. 1(A))의 반원에서 실수 축(Z_r)과 만나는 높은 주파수의 저항, 또는 Bode plots (Fig. 4(A))에서 높은 주파수의 임피던스 데이터로부터 R_s 를 측정하였다. 본 실험에서 걸어준 E_{app} 의 범위(-0.2~0.9 V)에서는 일정한 값 $2.2 \pm 0.03 \Omega cm^2$ 이었다(Table 1 참조). PANI-film의 산화 상태에 상관없이 일정한 R_s 값이 나타나는 것으로 보아 film의 저항(R_f)이 포함되지 않은 순수한 전해질 용액의 저항으로 생각된다. 이는 film의 저항이 산화 상태에 따라 다르지만, film의 두께가 매우 얇은데 반해 표면적이 넓어(겉보기 면적=1 cm²) R_s 에 비해 R_f 가 무시할 수 있을 정도이기 때문일 것이다.

전해질의 저항(R_s), WO/PANI의 경우. W/PANI의 경우와 같은 방법으로 측정하여 E_{app} 에 무관하게 $28.8 \pm 0.6 \Omega cm^2$ 을 얻었다. 그러나 W/PANI의 경우와 동일한 전해질이므로 R_s 은 $2.2 \Omega cm^2$ 일 것이므로, 앞에서 언급한 바와 같이 직렬로 연결된 $R_s(2.2 \Omega cm^2) + R_{wo}(2.6 \Omega cm^2) + R_{\Omega}(24 \Omega cm^2) = 28.8 \Omega cm^2$ 이 측정되었을 것이다.

전하-이동 저항(R_{ct})와 교환 전류(exchange current, i_0). R_{ct} 는 Nyquist plots(Fig. 1(A)와 2)의 반원의 직경과 Bode plots(Fig. 4(A)와 5)에서 낮은 주파수의 임피던스 데이터로부터 산출하여 Table 1과

2에 나타내었다. 그러나 전도성이 좋은 퍼텐셜 영역에서 측정된 Nyquist plots들은 직렬 RC회로에서 나타나는 현상과 유사하여 R_{ct} 값을 측정할 수 없었다. 이는 Pt/PANI의 경우에 다른 연구자들의 보고^{16-18,20}와 거의 일치하고 있다.

R_{ct} 값으로부터 i_0 는 $i_0 = RT/(R_{ct}nFA)$ 관계식을 이용하여 계산하였으며 Table 1과 2에 표시하였다. 여기서 $T=298^{\circ}K$ 를 가정하면 RT/F 는 0.0257 V이고 A는 사용한 텅스텐 전극의 겉보기 면적인 1 cm²이었다. PANI의 산화-환원 반응은 이미 보고된 바와⁵⁻¹⁴ 같이 0.2 V 부근에서는 leucoemeraldine \rightarrow emeraldine, 0.8 V 부근에서는 emeraldine \rightarrow pernigraniline의 변화일 것이다. 따라서 아닐린 단위체(monomer) 한 개당 이동하는 전자는 0.5e이므로 $n=0.5$ 로 취하였다.¹⁷

이중층 전기 용량(C_{dl}), Film의 redox 축전 용량(C)과 저항(R_f). PANI-film과 전해질의 계면에 형성되는 C_{dl} 은, Nyquist plots에서 반원이 나타나는 경우에, 이에 대응하는 Cole-Cole plots의 높은 주파수쪽 반원의 직경으로부터 구하였으며 Table 1과 2에 나타내었다. PANI-film의 겉보기 면적은 사용한 텅스텐 전극의 겉보기 면적과 같다고 가정할 때, 완전히

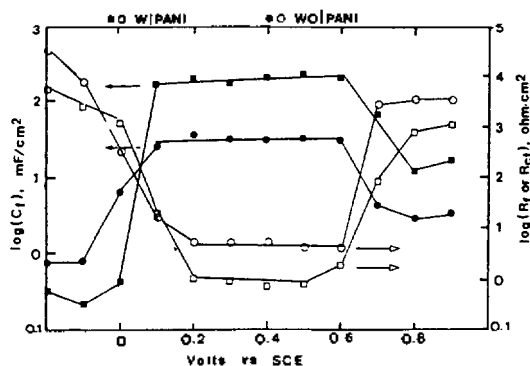


Fig. 7. Potential dependance of C_f and R_f .

산화된 상태로 보이는 0.7 V 이상의 퍼텐셜 영역에서 W/PANI와 WO/PANI의 경우 모두 $10 \sim 12 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 측정되었으며, 저자가 앞서 보고한²¹ Pt/PANI의 C_{dl} 값($26 \pm 3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)과 비교하면 약 1/2에 해당되며, 표면적 차이에서 오는 결과로 생각된다. 이는 저자가 다른 연구 보고^{14(c)}에서 보고한, '텅스텐 전극에서 형성되는 PANI는 백금 전극의 경우보다 촘촘한 구조(compact structure)를 갖는다.'는 것과 정성적으로 일치하고 있다. 완전히 환원된 상태로 보이는 0.1 V 이하의 경우 C_{dl} 은 $100 \sim 800 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 측정되었다. Pt/PANI의 경우에 Pistoia¹⁷ 등이 보고한 $360 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 저자가 보고한²¹ $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 과 비교하여 큰 차이를 보이지만 아직 그 원인은 규명하지 못하였다. 산화된 상태보다 환원된 상태의 C_{dl} 이 약 10배 이상 큰 이유는 아직 명확히 규명되지는 않았지만, 환원 상태에서는 PANI 기질(matrix) 안에 음이온이 혼입되지 않았으므로 음이온의 흡착이 산화 상태보다 잘 일어나기 때문으로 생각된다.

Nyquist 반원이 지난 후에 주파수의 감소에 따라 다시 Z_{im} 가 증가하는, 즉, $Z_{im} = 1/(\omega C)$ 와 같은 관계식이 성립하는 낮은 주파수 영역에서 축전 용량(C)를 구할 수 있다. 전도성 고분자의 경우 이 값은 고분자의 산화-환원 축전 용량(C_f)에 의하여 나타난다.²³ Nyquist plots에서 $R_f C_f$ 의 직렬 회로처럼 나타나는 낮은 주파수 영역에서 최대의 Z_{im} 가 실수 축과 만나는 Z_m 값을 R_f 이라 할 때 $R_f = R_s + R_{ct} + R_f$ 의 관계식에서 R_f 을 계산하여^{23,24} Table 1과 2에 표기하였다. 아울러서 퍼텐셜에 따라 변하는 C_f 와 R_f 를 Fig. 7에 나타냈다. 0.2~0.6 V 사이에서 PANI는 pola-

ron/bipolaron 구조를 가지며, 이 때 전도성이 가장 좋은 것으로 알려졌다. Fig. 7의 결과도 잘 일치하고 있으며 동시에 축전 용량도 가장 큼을 보이고 있다.

PANI 기질 안에 혼입된 이온의 확산계수를 D , film의 두께를 L 이라고 할 때, $R_f C_f$ 는 유한 확산의 경우 $R_f C_f = L^2/3D$ 의 관계를 충족한다.¹⁶ PANI의 두께가 $4.2 \sim 4.6 \mu\text{m}$ 이고 $E_{app} = 0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 일 때, 이 관계식을 적용하여 혼입된 이온의 확산계수를 구하면 W/PANI의 경우 $D = (3.3 \pm 0.8) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, WO/PANI의 경우 $D = (5.0 \pm 0.8) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이다. 백금이나 금을 전극으로 사용하여 합성한 PANI-film의 경우에 여러 연구자들이 보고한 확산 계수는^{15-17,21} $10^{-6} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 범위 안에 분포되어 있으나, 이 실험에서 산출한 값은 Glarum¹⁵의 결과($10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)와 일치하고 있다.

본 연구는 학술진흥재단의 대학부설 연구소 육성 연구비(1995)에 대한 대응 연구비로 지급한 한국의 국어대학교의 교내 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- (a) Evans, G. P. in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Gerisher, H.; Tobias, C. W., Ed.; VCH Publisher: New York, U. S. A., 1990; Vol. 1, p 11. (b) References in Ref. 1(a).
- Nagasubramanian, G.; Distefano, S.; Moacanin, J. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 305.
- Osaka, T.; Naoi, K.; Maeda, M.; Nakamura, S. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1385.
- Miller, D. L.; Bockris, J. O. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 967.
- Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 114.
- Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 293.
- Genies, E. M.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 109.
- Kitani, A.; Yano, J.; Sasaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 227.
- MacDiarmid, A.; Yang, L. S.; Huang, W. S.; Humphrey, B. D. *Synth. Metals* **1987**, *18*, 393.
- Lacroix, J.-C.; Diaz, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1457.

11. (a) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254. (b) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2491.
12. (a) Zotti, G.; Carttarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *235*, 259. (b) Zotti, G.; Carttarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 387.
13. Nunziante, P.; Pistoia, G. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 223.
14. (a) Chon, J.-K.; Kim, J.-D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 64. (b) Chon, J.-K.; Min, B.; Paik, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 105. (c) Chon, J.-K.; Min, B. *J. Korean Chem. Soc. (in Korean)* **1994**, *38*, 885.
15. Glarum, S. H.; Marshall, J. H. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 142.
16. (a) Rubinstein, I.; Rishpon, J.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 729. (b) Rubinstein, I.; Sabatani, E.; Rishpon, J. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3078.
17. Fiordiponti, P.; Pistoia, G. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 215.
18. Genz, O.; Lohrengel, M. M.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 179.
19. Grzeszczuk, M. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1809.
20. Biazio, S. R.; Oliveira, C. L. I.; Aguirre, M. J.; Zagal, J. H. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 1059.
21. Chon, J.-K.; Min, B. *J. Korean Chem. Soc. (in Korean)* **1995**, *39*, 722.
22. Gao, Z.; Kvransstrom, C.; Ivaska, A. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1419.
23. Barbero, C.; Tucceri, R. I.; Posadas, D.; Silver, J. J.; Sereno, L. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1037.
24. Tanguy, J.; Mermilliod, N.; Hoclet, M. *Syn. Met.* **1987**, *18*, 7.