

피롤/퓨란 고분자 복합체 전극의 전기화학적 성질

車 星 極

경남대학교 자연과학대 화학과
(1997. 10. 15 접수)

Electrochemical Properties of Polypyrrole/Polyfuran Polymer Composite Electrode

Seong-Keuck Cha

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received October 15, 1997)

요 약. 유기 전도성 고분자들중 전도성이 뛰어나고 전기화학적으로 중합이 용이하며 안정성이 뛰어난 피롤 고분자(ppy)는 산화-환원 활성자리에 회합되는 이온종에 따라서 피막의 형태학적 구조가 다양하다. 그러나 공기 중에서 쉽게 노화하며 잘 부서지고 물과 친하지 않은 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여 이 다공성 ppy 피막에 높은 개시전위를 갖는 퓨란고분자(pfu)를 끼워심기 중합한 Pt/ppy/pfu(x)전극을 제작하여 그 전기화학적 성질들을 순환전압전류법과 전기화학적 임피던스법으로 조사하였다. 이 때 사용된 도판트 이온은 PF_6^- , BF_4^- , 그리고 ClO_4^- 이온이었으며, pfu의 조성은 ppy에 대하여 0~1.10 범위였는데 그 조성이 0.1~0.2의 범위에 있을 때 가장 좋은 산화환원 특성을 나타냈다. 또, PF_6^- 이온이 도우핑되었을 때 전하전달 저항은 다른 이온들로 중합된 것에 비하여 40배정도 낮았으며, 이 중층의 용량은 다른 두 종에 비하여 20배정도 큰 값을 보였다. 전하전달은 주파수의 변화에 영향을 받으며 물질전달에 의한 Warburg 임피던스 항이 포함되는 등가회로를 갖는다.

ABSTRACT. Poly pyrrole polymer(ppy) has an excellent electrical conductivity and can be easily polymerized on anode to give various morphology according to doped anion on electroactive sites. To improve the properties of brittleness, ageing and hydrophobisity, poly furan polymer(pfu) having a high initiation potential was anodically implanted in this porous ppy film matrix to get the Pt/ppy/pfu(x) type of polymer composite electrode. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance methods were used to these electrode, where PF_6^- , BF_4^- , and ClO_4^- ions were employed as dopants. The composition of the pfu(x) at the electrode was changed from 0 to 1.10, but the range was useful only at 0.1 to 0.2 as the redox electrode. The polymer composite electrode doped with PF_6^- was better in charge transfer resistance by a factor of 40 times and in double layer capacitance by a factor of 20 times than others. The charge transfer in the polymer film of the electrode was influenced on frequency change and equivalent circuit of this electrode had Warburg impedance including mass transfer.

서 론

고분자 피막의 경우 피롤 고분자(ppy)는 전도성이 유기 전도성 고분자들중 가장 뛰어나며, 전기화학적 방법으로 양극상에서 쉽게 중합할 수 있다.^{1,2} 그러나 이 고분자 피막은 공기중의 산소에 의한 산화가 용이하여 피막 자체의 노화가 촉진된다. 이는 피막 내에 고분자 가닥들 상에 분포된 polaron이나 bipolaron 자리들이 산소에 민감하다. 특히 피막의 전도

성을 향상시키기 위하여 부타디엔 고무(NBR)에 의한 사전피막 하에서 전기적인 중합을 행한 후 이를 제거할 경우 고분자 가닥들의 배향성과 전도성은 크게 개선되지만 다공성의 증가로 인하여 공기의 유통이 더욱 용이하게 된다. 그리고 ppy 피막 자체가 친수성이 아니다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 먼저 고분자 피막의 표면의 형태학적 구조를 조사한 후 개선책이 필요하다. 다공성 고분자 피막이

나 얇은 박막의 부식반응 연구에 임피던스 측정법이 아주 유용하다. 특히 전기화학적이거나 분광학적 방법과 함께 사용하면 여러 가지 정보를 얻을 수 있다. 이의 적용을 위해서는 전기화학적인 계내에서 임피던스 측정 결과를 주는 전기회로를 먼저 고려해야 한다.^{3,4,5} 산화-환원 반응 계에서 반응저항 R_p 와 축전기 C_{dl} 및 전해질용액 자체의 저항 R_s 에서 R_p 와 C_{dl} 은 병렬로 그리고 R_s 는 직렬로된 등가회로를 생각할 때 전체 임피던스는

$$Z(\omega) = R_s + R_p / (1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2) - j \omega R_p^2 C_{dl} / (1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2) \quad (1)$$

이다. 여기서 C 는 축전기 용량이고 ω 는 주파수이다. 임피던스의 측정 결과를 도시하는 방법은 다양한데, 그 중에서 이것을 Niquist도시하면, $Ox + ne = Red$ 반응에 대한 작업전극의 반응회로에 상응하는 반원의 complex 임피던스 그림을 얻게된다. 이 도시로부터는 전기화학 반응에서 중요한 변수인 R_s , R_p 및 C_{dl} 을 구할 수 있다. 이와 같은 결과는 이상적인 전극반응이 일어나는 경우에만 나타난다. 전해질의 확산으로 인한 비효율적인 질량전달이 전하전이에 영향을 미쳐서 저항성분으로 나타날 때 Warburg 임피던스 항이 존재하게 된다. 이 성분은 R_s 와 직렬선상에 위치한다.⁷ 그런데 이 성분은 $Z(\omega)$ 의 식에서 $(\omega)^{-1/2}$ 로 작용하는 항이므로 주파수가 아주 낮은 영역에서만 영향을 미치게 된다. 즉, 전류의 변화에 의한 전극표면에서 전해질 농도의 변화가 느리고, 이로 인하여 물질의 수송이 전자전달 속도에 미치지 못하게 되면 이것이 Warburg 임피던스 형태의 저항이 된다. 따라서 전체 저항은 전하전이 저항(R_{ct}), 이중층에 의한 임피던스 및 Warburg 임피던스의 합으로 주어진다.

$$Z(\omega) = R_s + R_p [1 + \lambda(2\omega)^{-1/2}] - R_p^2 \lambda^2 C_{dl} + R_p \lambda (j\omega C)^{-1/2} \quad (2)$$

저주파수 영역에서 이 식은

$$Z(\omega) = R_p \{1 - \lambda(j\omega)^{-1/2}\} \quad (2)$$

이며, λ 는 확산계수와 속도상수로 표현되는 파라메타이다. (2)식을 ω 에 대하여 도시하면 반원에 꼬리가 달린 형태가 된다.⁸

이와 같은 현상은 작업전극에서 반무한성이나 유한 확산이 일어날 때 나타난다. Z 와 $(\omega)^{-1/2}$ 의 Warburg 도시에서 세로좌표 절편이 Warburg 임피던스

Z_{ω} 이고 그의 기울기 값이 σ 이다.⁹ 즉, 단일단계 전하 전달 과정에서 그 계수는

$$Z(\omega) = (2/\omega)^{1/2} \sigma \quad (4)$$

이고, 여기서 σ 는 warburg 계수로

$$\sigma = RT/2^{1/2} n^2 F^2 A \{1/S_0^{1/2} C_0^* + 1/D_R^{1/2} C_R^*\} \quad (5)$$

이다. 여기서 A , D_0 , D_R , C_0^* 및 C_R^* 는 각각 전극의 면적, 산화종(O)과 환원종(R)의 확산계수, 그리고 각 항에 해당하는 농도이다.

또한 중요한 것은 다공성 전극의⁴ 임피던스 결과를 Niquist도시하면 기공의 내부 생김새에 따라서 그 형태가 특성이기 때문에 피막전극이 갖는 기공의 형태에 대한 정보를 얻을 수가 있다.¹⁰ 특히 백금족 전극, 탄소전극,¹¹ 고분자로 수식한 전극(polymer modified electrode : PME),^{12,13} 그리고 다양한 형태의 얇은 박막으로 된 전극의 표면 연구에 아주 중요하다. ppy고분자와 티오펜으로된 고분자 복합체 피막의 제조시 티오펜의 높은 개시전압으로 인하여 고분자 피막의 표면 기공들이 크게 수축하였고 그 결과로 공기의 유통이 어렵게 됨으로 인하여 노화방지에 크게 기여하는 결과를 보였다.¹³

여기서는 ppy피막의 유연성이 부족하여 잘 부서지고 공기에 의하여 쉽게 노화하며 친수성이 부족하므로 이를 개선하기 위하여 개시전압이 비교적 높고 가는 섬유상이며 중합속도가 느린 퓨란 고분자(pfu)를 적당량 ppy 가닥들 사이에 전기적으로 끼워심기 중합(implanting electropolymerization)하므로써 제시된 문제점들을 개선시키고자 한다. 중합전위가 낮고 그 속도가 빠른 단량체를 사용할 경우 기공의 내부를 채우지 못하고 입구만 막아버리는 현상이 가능하므로 pfu가 이 목적에 적당하고, 퓨란 분자가 산소를 포함하고 있기 때문에 산화나 친수성 면에서도 이점이 있을 것이므로 사용되었다. 중합 시에 높은 전기장에 의한 피막 자체의 수축과 고분자 피막의 polaron자리에 도우핑되는 이온종에 따른 구조적 차이에 의한 산화-환원 특성을 순환전압전류법으로 조사하고, 피막의 형태학적 변화, 고분자 피막내에서 도우핑제들의 확산, 전하전이 및 이중층의 용량을 임피던스 분광학으로 결정하여 ppy피막의 도우핑제에 따른 특성들과 그의 구조변화 및 고분자 피막내에서 도우핑과정에 대한 기구를 조사한다.

실 험

기기 및 시약. 전기화학적으로 고분자를 중합하기 위하여 EG&G모델 273A의 정전압/정전류장치와 270/250 소프트웨어를 사용하였으며, 임피던스 측정을 위하여 동사의 모델 5210 Lock-In 증폭기에 M398 소프트웨어를 설치하였다. 이 때 Philips사의 기록계와 HP color pro로 측정 결과들의 기록에 사용하였다. 백금전극은 백금선의 끝을 산소-프로판 불꽃으로 작은 구슬을 만든 후 연질유리관 속에 봉입하였다. 그런 다음 이를 담금질하고 안정화시킨 다음 이것을 1000cp의 사포에 초벌 연마한 후 1 μm 의 다이아몬드 반죽(Struers, Denmark)으로 미세 연마하였다. 이것을 황산수용액에서 전기화학적 방법으로⁹ 표면을 깨끗이 하여 전극으로 사용하였다. 모든 전기화학적 실험의 전압은 Ag/AgCl의 참조전극에 대한 값이다.

피롤(Merck)은 수산화나트륨으로 건조시킨 후 나트륨을 가하고 나서 감압하에서 분별 증류한 후 질소기류하에 보관하였다.¹⁵ 퓨란(Aldrich)은 5% 되게 KOH를 가한 다음 세차계 혼든 후 CaSO_4 로 건조시키고 나서 질소기류 하에서 산화를 막기 위하여 극소량의 Hydroquinone을 가한 후 증류하였다. KPF_6 (Aldrich)는 물/에탄올로 3회 재결정한 후 75°C에서 72시간동안 건조시킨 후 사용하였다. 그리고 tetra-n-Butyl ammonium perchlorate(TBAP; Fluka)는 에틸아세테이트로 3회 재결정한 후 90°C에서 72시간동안 건조시킨 후에 사용하였다.¹⁵ 용매로 사용된 아세트니트릴(Merck)은 0.3 nm 분자체로 수분을 제거한 후 더 이상의 정제없이 사용하였다.

Pt/ppy/pfu(x) 피막의 증합. 정제된 피롤을 5%의 농도가 되게 아세트니트릴에 녹인 후 질소기류하에서 0.8볼트의 일정 전압으로 ppy 고분자를 $1.34 \pm 0.05 \text{ cm}^{-2}$ 양으로 pt전극표면에 증합하였다. 이 때 ppy피막의 다공성을 크게 하기 위하여 NBR(nitrile butadiene rubber)을 5%되게 부타는 용액을 만들고 이를 Pt전극표면에 한 방울 떨어 뜨린 후 공기 중에서 건조시키면 2~4 μm 두께의 피막이 입혀진다.² 이 위에 ppy를 증합하면 다공성 ppy고분자 피막으로된 Pt/ppy전극을 얻을 수 있다. 이 전극의 CV특성에 미치는 도우핑제의 영향을 보기 위하여 PF_6^- , BF_4^- , 그리고 ClO_4^- 이온이 사용되었다. 이 때의 전지형태는 Pt/ppy($1.84 \pm 0.09 \text{ cm}^{-2}$)/supporting electrolyte, CH_3

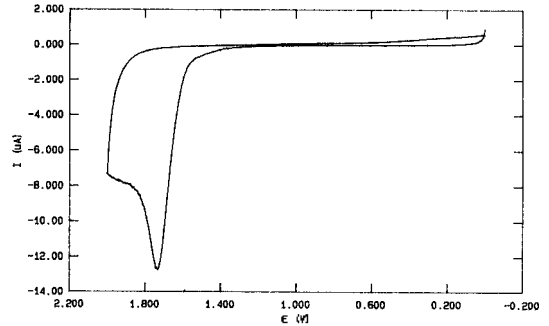


Fig. 1. Cyclic voltammogram of polyfuran polymerization in Pt/0.5M furan, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Pt}$, scan rate: 0.1 V s^{-1} .

CN/Pt 이다. Fig. 1은 pfu의 전기화학적 증합과정을 나타낸 것으로 pfu고분자는 1.75볼트의 높은 전압에서 개시가 일어남을 알 수 있다. ppy고분자 피막내에 증합할 때는 10% furan, 0.1M supporting electrolyte, CH_3CN 의 용액 계에서 1.8볼트의 일정 전압으로 증합하였다. Pt/ppy/pfu(x)전극의 제작을 위하여, 일정량($1.34 \pm 0.05 \text{ cm}^{-2}$)의 다공성 ppy고분자전극에 pfu고분자의 양을 변화시켜 최적의 조성 비율(x)을 조사하였다. 이렇게 제작된 전극의 CV특성을 보기 위하여 Pt/ppy/pfu(x)/0.1M supporting electrolyte, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Pt}$ 형의 전지를 사용하였으며 사용된 지지 전해질은 KPF_6 , TBAP 및 TBABF_4 였다. 이 때 적용된 전압범위는 -1.0~+1.50 볼트였다.

전기화학적 임피던스. 각 조건에서 제작된 전극의 임피던스 측정은

Pt/ppy($1.34 \pm 0.05 \text{ cm}^{-2}$)/pfu(x)/(0.5M) supporting electrolyte, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ppy}(\text{1.34} \pm 0.05 \text{ cm}^{-2})/\text{Pt}$ (6)

형의 전지를 사용하였다. 여기서 ppy와 pfu고분자의 양을 오차범위가 5%이내가 되게 조절하여 증합된 고분자의 양이 임피던스에 미치는 영향을 최소화하였다. 그리고 이 때 사용된 지지 전해질은 KPF_6 과 TBAP였다. 또, pfu고분자의 조성 x는 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 및 1.10으로 그 범위를 크게 하였다. 이 때 전기화학 전지는 온도가 임피던스에 미치는 영향을 배제시키기 위하여 항온조 내에서 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다.

결과 및 고찰

순환 전압전류법. ppy피막으로된 전극의 순환전

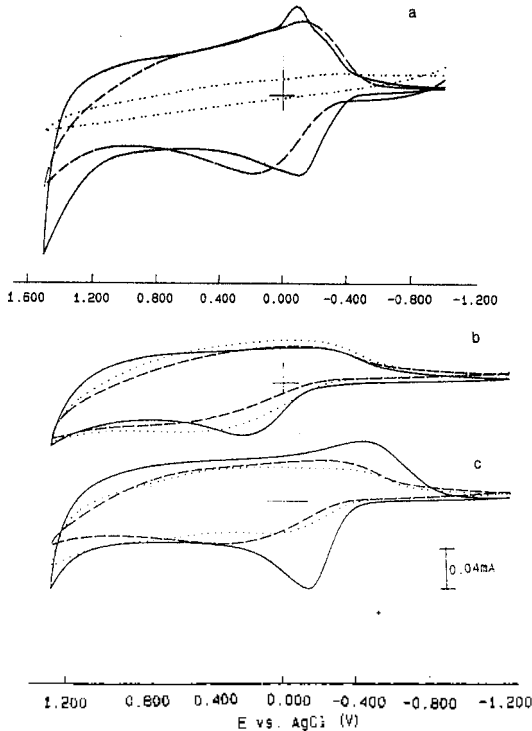


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Pt/ppy/pfu(x) electrodes for the supporting electrolytes; solid line(x=0), dashed (x=0.1) and dotted (x=1.1) at a: PF_6^- ; b: BF_4^- and c: ClO_4^- ion.

압전류(cyclic voltammogram: CV) 특성은 PF_6^- , BF_4^- 및 ClO_4^- 이온으로 도우핑된 각각의 전극에 대하여 조사하였다. 이는 각 고분자 피막을 전기화학적으로 중합할 때에 지지 전해질은 각각 KPF_6 과 TBAP 및 TBABF_4 였다. 이 경우 중합되는 고분자 가닥들 상에 분포된 polaron이나 bi-polaron 자리에¹⁶ 각각의 음이온들이 회합된 고분자 피막이 중합된다. 각각의 전극은 $(1.34 \pm 0.05 \text{ cm}^{-2})$ 의 일정량의 ppy를 먼저 중합하고 그 위에 pfu의 양을 ppy에 대하여 10%~110% 까지 변화시켰고 각각에 대한 CV 특성을 조사하였다. PF_6^- 이온이 도우핑된 경우로 Fig. 2a는 Pt/ppy/pfu(x)에 x가 0, 0.1, 및 1.1인 것들을 나타낸 것이다. 산화과정에서 파의 면적은 전지에서 음극으로 사용될 경우 방전량에 해당하므로 아주 중요하다. 이들 전극에서 PF_6^- 이온이 도우핑 되었을 때 전하량은 각각의 조성에 대하여 0.42, 0.35 및 0.03 C cm^{-2} 로 나타났다. 이는 ppy가 중합될 때 1.34 C cm^{-2} 의 전기량을 흘려주었을 때 네 개의 단위당에 하나의 활성

자리가 고분자 가닥들 상에 분포되어 있으므로¹ 이들이 대부분 polaron이라고 볼 때 91.3%가 도우핑 준위가 된다. 그러나 이들 중에 polaron/bipolaron의 비가 반반일 경우 그 준위는 31%가 된다. 따라서 후자의 경우로 보는 것이 더 타당하다. 즉 중합시에 흘려준 전기량 1.34 C cm^{-2} 중에서 31%의 도우핑 준위를 갖는 것은 NBR을 처리하지 않고 중합한 경우보다 크게 개선된 결과이다.¹² 그러나 pfu를 키워심기 중합하여 Pt/ppy/pfu(x)고분자 복합체 전극을 만들었을 때 그 준위는 x가 0.1~1.1로 증가함에 따라서 x가 0.51에서 4%로 급격한 감소를 보이고 있다. 이는 높은 전압에서 중합될 때 다공성 ppy피막이 수축하므로서 도판트 이온들의 도우핑/탈도우핑이 어려워지기 때문에 나타나는 결과이다.¹³ 따라서 pfu의 양을 ppy에 대하여 10~20% 이내로 조절하는 것이 좋겠다. 각 조성에서 ppy성분의 E^0 는 -0.42, -0.07 볼트이고 봉오리간에 전압차이(ΔE_p)는 각각 0.91, 0.29 및 0.10 볼트이다. ppy피막 내에 pfu고분자가 중합되어 들어감에 따라서 ppy 자체의 산화·환원 거동이 용이함을 보이고 있다. 이는 pfu가 중합 되는 동안에 넓은 기공들이 어느 정도의 수축이 일어나서 전기 화학적 활성자리와 도판트 이온간에 거리가 좁혀 지는데서 나타난 결과로 본다. 그리고 x가 0.3일 때 1.2 볼트 부근에 pfu에 대한 산화파가 나타났다.¹⁴

그러나 이 파는 그 이외의 다른 조성에서는 관찰되지 않는다. 이 조성에서 pfu의 산화·환원 거동이 잘 나타나지만 그 이상에서는 피막 자체가 크게 수축하고 복합체의 전반적인 산화·환원특성이 약화된다. Fig. 2b와 2c에 나타낸 CV는 각각 BF_4^- 이온과 ClO_4^- 이온이 도우핑된 것들을 나타낸 것이다. x가 0.1일 때 각각의 도우핑 준위는 각각 22와 33%로서 ppy만일 때 보다 크게 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 이들은 기공의 분포와 크기가 PF_6^- 이온이 도우핑된 경우에 비해 아주 낮음으로 더 이상의 수축은 어렵다. 그러나 pfu의 조성이 증가하여도 파의 면적에서의 감소는 크지 않고 BF_4^- 와 ClO_4^- 이온이 도우핑된 경우 x가 0.1에서 1.1로 증가 하였을 때 각각 0.15에서 0.19 C cm^{-2} 와 0.23에서 0.25 C cm^{-2} 로 오히려 증가하고 있다. 그리고 이들 중에서 PF_6^- 이온이 도우핑된 경우가 가장 좋은 산화·환원 특성과 하전용량을 보이고 있다. 여기서 x가 0.1일 때 산화, 즉 회합된 도판트 이온의 해리 과정인 탈도우핑

(dedoping)^{1,2,13} 과정을 나타내는 산화과정의 봉오리 파가 0.08 볼트이다. 도우핑제가 ClO₄⁻ 이온이 되면 그 값이 0.39 볼트에 그리고 BF₄⁻ 일 때 0.63볼트로 그 값들이 점차 증가하고 있다. 그리고 각각에 대한 환원과정의 경우 각각의 값은 0.78과 -0.21, 0.03과 1.0 그리고 0.0과 0.84 볼트였다. PF₆⁻ 이온이 도우핑된 경우 산화-환원 과정의 E⁰는 -0.07볼트이고 ΔE_p는 0.29볼트이다. 따라서 이 전극의 산화-환원과정은 다른 것들에 비해서 가역성이 뛰어나고, 도우핑제의 도우핑/탈도우핑 과정이 용이함을 알 수 있다. 이는 전기화학적 중합 시에 PF₆⁻ 이온이 도우핑되면서 고분자 가닥들이 배향성이 좋고 다공성이어서¹² 도우핑제의 도우핑/탈도우핑과정이 용이하며 전도성이 큰데서 온 결과이다. 환원과정에서 두 개의 상태들이 다른 전극들에 비해 낮은 전압영역에서 나타나고 보다 큰 전류 값을임을 알 수 있다. 이는 PF₆⁻ 이온이 도우핑되었을 경우 배향성과 다공성이 큰 형태학적 이점으로 인하여 polaron이나 bi-polaron 자리에 도판트 이온들의 화합이 단계적으로 일어나는데서 나타나는 결과로 본다. 즉, 네 개의 피클 단위당 분포되는 bi-polaron과 polaron상태들이 동시에 도우핑되지는 않는다는 것이다. BF₄⁻ 와 ClO₄⁻ 이온으로 도우핑된 경우 ΔE_p 값이 각각 0.63과 0.36볼트로 PF₆⁻ 이온일 때보다는 상당히 큰 값이다. 따라서 이 경우들이 앞의 것보다 도우핑/탈도우핑 과정이 어려운 것이다. 이는 ppy고분자내의 기공들이 크게 수축하여,^{13,17} 도우핑제들의 확산이² 어려운데서 온 결과라 생각된다. 각 전극이 담을 수 있는 산화과정에 대한 전기량은 산화파의 면적을 적분하여 구하였는데 그들은 각각 0.25, 0.23, 그리고 0.15C cm⁻²이다. 이 경우도 PF₆⁻ 이온일 때가 가장 큰 값을 보이고 있다. 따라서 Pt/ppt/pfu(x=0.1)전극에서 PF₆⁻ 이온이 도우핑되었을 때가 가장 좋은 조건이다. 그러나 x값이 0.2 이상으로 커지면 파의 면적이 크게 감소하는 단점을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 피막자체의 손상에 의한 것이라기 보다는 피막이 크게 수축됨으로 인한 도판트들의 활성 저하에서 온 결과로 보인다.

전기화학적 임피던스. (6)식으로 표현된 전지에서 측정되는 임피던스 값들은 전극의 표면에 고정된 층(immobilized layer), 즉 고분자 피막의 전기화학 임피던스이다. (6)식의 전지를 사용하여 측정한 임피던스 결과들로부터 Pt/ppy(1.34C cm⁻²)전극에 대하

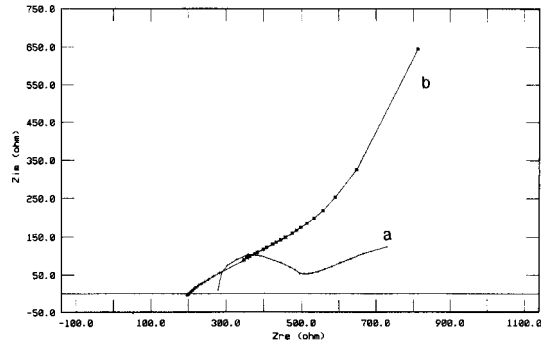


Fig. 3. Niquist plots of polypyrrole polymer; a: ppy (1.84C cm⁻²); b: double layered ppy(1.84C cm⁻²)/ppy (1.84C cm⁻²).

여 Niquist 도식한 것이 Fig. 3a인데 이것은 Pt전극 위에 ppy를 1.34C cm⁻² 입히고 나서 세척 및 건조 과정을 거친 후에 다시 동일 조건에서 ppy를 1.34C cm⁻² 만큼 입힌 전극, 즉 PT/ppy/ppy전극에 대한 결과가 Fig. 3b이다. 두 겹의 ppy로 된 전극에서 용액의 저항이 감소한 것은 중합량의 증가에 따른 표면적의 증가에 의한 결과이다. complex 임피던스를 나타내는 Niquist 도식으로부터 피막의 표면에서 다공성도와 그 모양이 크게 변화되었음을 알 수 있다.^{4,9} 또 두 겹인 때 고분자 표면이 일단 용액 속에서 나와 공기와 접촉하게 되면 polymer/air 계면에서 수축이 일어나므로 그 위에 다시 중합하면 층이 생긴다. 따라서 첫째 층과 둘째층 사이에 불연속성에 의한 저항 성분으로 인하여 반응저항이 증가한 것이다. 그러므로 필요한 양만큼 한번에 중합을 행하는 것이 유리하다. Fig. 5는 Pt/ppy/pfu(x)전극에서 x값이 0.1일 때의 것만을 나타낸 것으로, 각각의 전해질은 KPF₆(a),

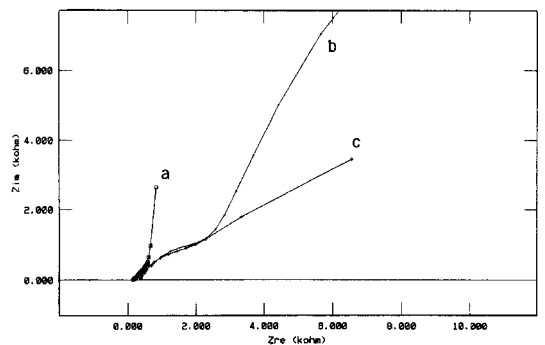


Fig. 4. Niquist plots of polypyrrole polymer incorporated with a: PF₆⁻; b: BF₄⁻ and c: ClO₄⁻ ion.

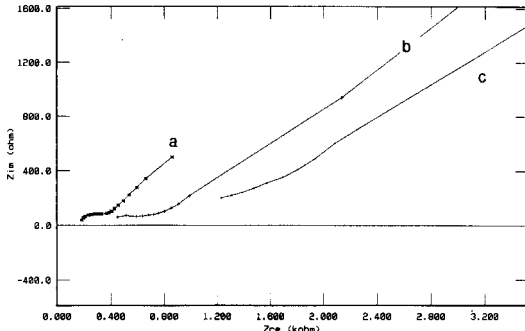


Fig. 5. Nquist plots of Pt/ppy/pfu(x=0.1) incorporated with a: PF_6^- ; b: BF_4^- and c: ClO_4^- ion.

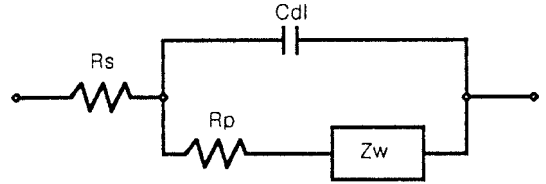


Fig. 6. Equivalent circuit of Pt/ppy/pfu(x=0.1) electrode.

TBAP(b) 및 TBABF₄(c)이다. 이 결과들을 반원도시하고 각각의 횡축 절편 으로부터 용액저항값(R_s)과 전하전이저항(R_p)값들을 구하고 ω_{max} 를 적용시켜 축전기의 용량(C_{dl})을 계산하였다. 그리고 이 결과들을 Warburg도시하여 그 종축이 절편으로부터 그 저항값인 Z_w 를 구하였다. 이 결과들을 Table 1에 수록하였다. 용액의 저항은 ppy고분자 자체의 전기전도성이 뛰어나고 또, 다공성이어서 표면적이 넓는데 기인되었다고 본다. ClO_4^- 나 BF_4^- 이온이 도우핑되었을 때 그 피막의 구조가 아주 조밀하여 표면적이 좁으며, 또 그들의 배향성이 나빠서 전도성이 저하된 결과이다.^{1,2,12} 특히 ppy/pfu(0.1)에서 BF_4^- 이온이 도우핑되었을 때에 R_s 값이 PF_6^- 에 비해 크게 증가하였다. 이것은 pfu고분자가 끼워심기 중합될 때 개시전압이 높으므로 인하여 피막이 크게 수축되고¹³ 다공성 ppy 피막의 기공 내에 pfu고분자의 섬유상 가닥들이 채워지면서 ppy고분자에 형태학적 손상을 입히기 때문인 것으로 본다. 이에 대한 근거로 Table 1의 축적용량에서의 변화를 볼 수 있다. ppy고분자만 입힌 전극에서 PF_6^- 이온이 도우핑 되었을 때와 같은 조건에서 pfu 고분자의 조성이 0.1일 때 그 값이

40배나 감소하였다. 이는 피막수축에 의한 표면적감소에 기인된 것이다. 피막 내에서 전자전이에 의한 저항 또한 PF_6^- 이온이 도우핑 되었을 때 그 값이 가장 낮다. Fig. 5에 대한 등가회로는 Fig. 6과 같다. Fig. 5a는 반사경계조건을 갖는 일정거리 내에서의 확산과정에 해당하며,³ 이와 같은 Nquist도시의 결과로 보아 피막이 표면은 장방형 기공들로 되어있음을 알 수 있다.⁴ ppy고분자 피막에 PF_6^- 이온이 도우핑 되었을 때 기공이 크므로 다공성이며^{1,2,17} 잘 배향되어 있어서 그 구조가 조밀한 b와 c의 두 경우보다는 전하전달이 용이하고 물질전달은 어렵게 될 것이다. 따라서 Nquist 도시한 결과에서 물질전달이 지배적인 과정으로 나타났다고 본다.

Fig. 4b와 4c의 Nquist도시한 결과로 보아 기공의 형태가 크게 변화되었음을 알 수 있다. 이 피막 내에서의 저주파수에서 전류의 변화에 의한 표면에서의 농도변화가 느리다. 따라서 질량 수송이 이 변화에 미치지 못하고 이로 인하여 Warburg임피던스 형태의 저항성분으로 나타나게 된다. 즉, 이것이 전하전이에 방해요인으로 작용한다. 이 두 가지 피막에서는 Fig. 4a보다 훨씬 큰 Warburg임피던스 값을 갖고 있다. 다공성 막의 기공입구가 좁아짐으로 인하여 질량수송이 어려워진데 그 원인이 있다고 본다. ppy/pfu(x=0.1)인 피막이 Nquist도시한 것이 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5a는 속도론적 지배과정에 해당하는 영역인 전하전달저항이 415 Ω 으로 비교적

Table 1. The Impedance Parameters of Pt/ppy/pfu(x) electrodes

Electrode	R_s (Ω)	R_p (Ω)	C_{dl} ($\times 10^{-7}F$)	Z_w (Ω)	σ ($\times 10^6 \Omega \cdot s^{1/2}$)
ppy	(PF_6^-)	133	66	210.38	0.022
	(ClO_4^-)	345	2,840	10.12	0.716
	(BF_4^-)	420	3,001	3.93	8.03
ppy/pfu(x)	(0.1: PF_6^-)	135	242	5.62	2.44
	(0.1: ClO_4^-)	343	327	1.28	9.01
	(0.1: BF_4^-)	997	2,430	6.12	680

작은 값을 갖고 있다. 그러나 주파수가 6300 s^{-1} 이상 되는 영역에서는 물질 전달이 지배적인 과정이 된다. 이와 같이 낮은 주파수에서 물질전달이 나빠지는 것은 도우핑제인 PF_6^- 이온이 좁아진 기공 내부로 수송이 힘들어 지기 때문에 나타나는 현상이다. ClO_4^- 이온이 도우핑되었을 때 속도론적인 영향이 감소하고 물질수송이 보다 지배적인 과정이 되며, BF_4^- 이온일 때인 Fig. 5c는 물질수송에 의한 확산 지배적인 과정이다. 또, 도우핑제의 종류에 따라서 Warburg 임피던스 값들이 ppy만으로 된 경우보다 그 변화가 크지는 않다. 그것은 pfu 고분자가 중합될 때 큰 전기장이 영향을 받아 이미 피막자체가 상당히 수축되었기 때문에 더 이상의 큰 변화는 없고 표면에 도우핑되는 이온종들의 성질에 의한 변화만이 나타났다. Table 1의 σ 값은 (5)식에 나타난 것처럼 주파수에 의존하는 물질전달에 의한 Warburg 임피던스 값을 나타내는 계수이다. ppy 고분자 피막에서 그 값은 BF_4^- 이온이 도우핑되었을 때가 가장 큰 값이고, ppy/pfu(x=0.1)인 고분자 피막에서는 ClO_4^- 이온이 도우핑되었을 때가 가장 큰 값을 보였다. 두 전극에서 모두 PF_6^- 이온이 도우핑되었을 때의 저항값이 가장 작았는데, 이는 이 고분자 피막이 형태학적 및 전기전도성면에서 다른 경우보다 뛰어난데서 나타난 결과로 본다.

결 론

피롤 고분자 피막에서 PF_6^- 이온이 도우핑되었을 경우 배향성과 다공성이 큰 형태학적 이점으로 인하여 polaron이나 bi-polaron 자리에 도판트 이온들의 회합이 단계적으로 일어났으며, pfu의 조성이 0.1~0.2 범위로 끼워심기 중합된 ppy/pfu 피막의 산화-환원 특성이 가장 좋았고 그 조성이 0.5 이상이 되면 파의 면적이 크게 감소하였다. 그러나 ClO_4^- 나 BF_4^- 이온이 도우핑된 경우 pfu의 조성이 0.1까지 증가할 때 큰 면적 감소를 보였으나 그 이상의 증가에 대해서는 중합된 양에 해당하는 만큼의 증가를 보였다. 또, 전기화학적 중합 시에 일정전압에서 연속적으로 행하는 것이 피막의 형태학적 이점을 나타냈다. pfu 조성의 증가에 따라 봉우리전위 차이는 큰 감소를 보였다. 이는 pfu 고분자의 끼워심기 중합과정에서 피막 자체의 수축과 다공도의 감소에 의한 것이

다. 작고 가느다란 섬유상의 pfu 고분자 가닥들이 ppy 고분자 피막의 표면을 덮고 중합 시에 작용하는 높은 전기장으로 인하여 피막의 수축과 다공도의 감소에 의한 결과이다. 이 전극에서의 전극과정은 확산 지배적이었고 기공은 입구가 좁은 원형으로 나타났다. 또, ppy만으로 된 전극에서 PF_6^- 이온이 도우핑되었을 경우 이중층의 축전용량이 ClO_4^- , BF_4^- 이온으로 도우핑된 것에 비해 각각 50과 20배 정도로 컸으나, pfu 조성이 0.1일 때에는 이온종의 영향을 크게 받지는 않았다. 이 모든 경우에서 전극과정은 도우핑이온의 확산에 지배적이었다. 이와 같은 전기장에 의한 수축과 섬유상의 pfu가 끼워심기 중합으로 인하여 다공성 ppy(PF_6^-) 고분자 피막의 넓은 표면적이 감소하므로 인한 공기와의 접촉이 감소하고, 산소를 분자 내에 포함하고 있는 튜란의 내산화성으로 인하여 노화현상의 방지와 친수성화에 기여할 수 있다고 본다.

인 용 문 헌

1. Naio, K. and Osaka, T. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134-10*, 2479.
2. Cha, S. K.; Chung, J. J.; Abruna, H. D. *J. Mat. Sci.* **1993**, *28*, 6155.
3. MacDonald, J. R.; *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1987, chp. 3.
4. Kaiser, H.; Beccu, K. D.; Gutjahr, M. A. *Electrochim. Acta*, **1976**, *21*, 539.
5. de Levie, R.; Vukadin, D. *Electroanal. Chem.* **1975**, *62*, 95.
6. Archer, W. I.; Armstrong, R. D. *Electrochemical Chemistry Society Specialist Periodical Reports* 1980; vol. 7.
7. Grahame, D. C.; *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, *99*, 370.
8. Park, S. M. *Chemworld* **1993**, *33-12*, 893.
9. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals & Applications*, John Wiley and Sons, N. Y., 1980, chp. 9.
10. Delnick, F. M.; Jaeger, C. D.; Levy, S. C. *Chem. Eng. Comm.* **1985**, *35*, 23.
11. de Levie, R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Wiley/Interscience. N. Y., 1967; vol. 6.
12. Cha, S. K.; Choi, K. S.; Ahn, B. K.; Kang, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1996**, *40-7*, 467.
13. Cha, S. K. *J. Polymer sci., part B*, **1997**, *35*, 165.
14. Tourillon, G.; Garnier, J. *Electroanal. Chem.* **1982**,

- 135, 173.
15. Perin, D. D.; Amerargo, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, 1988, chp. 3.
16. Yang R.; Evans, D. F.; Chrischansen, L.; Hendricksin, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6117.
17. Skotheim, T, A. *Handbook of Conducting Polymer*, Mercel Dekker Inc., 1986, chp. 9.