

Fullerene으로 수식된 피롤고분자 피막전극

차성극[†] · 안병기

경남대 정밀화학공학부

(2001년 8월 24일 접수 : 2001년 11월 17일 채택)

Pyrrole Polymer Film Electrode Modified with Fullerene

Seong-Keuck Cha[†] and Byung-Ki Ahn

Division of Chemistry & Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, KOREA

(Received August 24, 2001 : Accepted November 17, 2001)

초 록

Fullerene으로 수식된 ppy(polypyrrole)전극 즉, graphite(Gr)/ppy,fullerene (full)형을 Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBABF₄, CH₃CN/Pt형의 전지로 전기화학 중합법으로 제작하였다. full⁻의 생성속도는 기질전극 재료인 Pt/ppy, Pt, Gr 및 Au전극에 대해 각각 93.6, 7.0×10², 42.6 및 1.3×10² cms⁻¹였다. 수식되지 않은 Gr/ppy와 수식된 Gr/ppy,full⁻전극에 대한 어드미턴스 값이 1.7×10⁻³S에서 8.3×10⁻³S로 5배나 증가하였으며, 전기 이중층의 용량은 2.4×10⁻⁷F에서 4.2×10⁻⁵ F로 174배 증가하였다.

Abstract : The type of graphite(Gr)/ppy, fullerene(full⁻) electrode, ppy one modified with full⁻, was prepared with the cell type of Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBABF₄, CH₃CN/Pt. The values of the ionic formation rate of the it at electrode materials such as Pt/ppy, Pt, Gr and Au were 93.6, 7.0×10², 42.6 and 1.3×10² cms⁻¹ respectively. The admittance values of the Gr/ppy electrode and the modified Gr/ppy, full⁻ one were five times enhanced 1.7×10⁻³S to 8.3×10⁻³ S and capacitance values of electrical double layer of them were 174 times increased 2.4×10⁻⁷ F to 4.2×10⁻⁵ F respectively.

Key words : Pyrrole, Fullerene, Polymerization, Modification

1. 서 론

전기화학반응은 전극과 전해질계면에서 일어나는 불균일 전자전달 과정이다. 그러므로 용액의 bulk 영역보다 전기가중층이나 확산층의 미세한 변화에 따라 반응이 크게 영향을 받는다. 따라서 전극-전해질에서 반응성을 적절히 조절하는 것이 전기화학반응의 연구에 중요한 부분이 된다. 전기화학 수식전극은 전극표면을 수식하여 전기 이중층의 구조를 변화시킴으로써 전기화학 반응성을 조절할 수 있는 특징을 갖고 있다. 전극 표면을 수식하는 방법으로는 화학흡착¹⁾, 공유결합^{2,3)} 및 산화-환원피막의 중합⁴⁾에 의한 것들을 들 수 있다. 이들 중 고분자수식전극(polymer modified electrode: PME)은 피막의 두께를 적절히 조절할 수 있고 안정한 피막을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으며⁵⁾, 전자장차^{6,7)}나 이차전지의 음극⁸⁾ 재료로 활용이 가능하는 등 그 유용성이 아주 크다.

PME의 재료 중에서 polypyrrole(ppy) 고분자는 전도성이 크고 전기화학적 중합이 용이하며, 충방전 횟수가 월등하고, 거의 모든 용매에서 안정한 장점을 갖고 있어서 전극재료로서 많이 연구되고 있다⁹⁾. 특히 중합시 도핑되는 이온종이나 전기장의 세

기에 따라 고분자피막의 morphology가 크게 영향을 받는다. 백금표면을 절연성고무(nitrile butadiene rubber : NBR)로 피막을 입힌 후 그 위에서 PF₆⁻를 dopant로 하여 중합하면 다공성이고 잘배향된 피막이 생성되어 전기전도도가 크게 향상되었다¹⁰⁾. 그리고 이 다공성 피막내부에 [Cu(v-bpy)₂]²⁺ 고분자를 전기화학적으로 implanting 시켰을 때 전도도와 도핑준위가 크게 개선됨을 보였다¹¹⁾. 그러나 이 PF₆⁻ 이온으로 도핑된 ppy 피막은 산소에 민감하여 노화의 원인이 된다¹²⁾.

Fullerene은 1985년 Kroto와 Smally등¹³⁾에 의하여 발견된 이후 Kratschmer등¹⁴⁾에 의하여 대량 합성이 가능하여졌다. 이는 팽에 민감하여¹⁵⁾ 알카리 금속을 받아들였을 때 초전도성을 띄고¹⁶⁾, 전도성고분자에 C₆₀을 회합하였을 때 전도도의 증가를 가져온다¹⁷⁾. 또, 쉽사리 환원되어 -1가~-6가 혹은 그 이상까지 전자를 받아들일 정도로 전자친화력이 크며, 환원전위의 조절로 필요한 하전수의 음이온을 선택적으로(selectively) 생성시킬 수가 있다¹⁸⁾. PF₆⁻가 도핑된 ppy 고분자는 전기화학 성질들이 좋지만 산소에 민감하여 무정형화가 일어나는 단점들을 갖고 있다.

본 연구에서는 이를 위해 ppy 피막 내에 전기화학 활성자리에 dopant를 BF₄⁻이온으로 하고 이를 fullerence 1가 음이온(full⁻)과 교환시켜 full⁻이 회합된 수식전극을 제작하였다. 이때 full⁻의 생성속도에 미치는 전극재료(Pt, Gr 및 Au)의 영향과

[†]E-mail: chask@kyungnam.ac.kr

full⁻ 이온의 생성속도를 회전전극(rotating disk electrode; RDE)으로 조사하며, 제작된 전극의 산화-환원 특성을 cyclic voltammetry(CV)로 조사하였다. 그리고 제작된 전극들의 morphology 특성을 주사전자현미경으로, 그리고 전극들의 임피던스특성을 전기화학 임피던스분광학(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 기기와 시약

전기화학 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV)은 100 mVs⁻¹의 주사속도로 염화은 기준전극(Ag/AgCl/Cl⁻)전위에 대하여 측정하였다. 전극은 0.1 mm 백금 선이나 금선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2~0.5 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연결 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입 한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 1.0 M 황산수용액에서 전기화학적 세척을 행하여 깨끗한 전극을 제작하였다. 흑연(graphite; Gr)전극은 지름이 1.01 mm인 봉을 가열된 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 초음파 세척하고 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 재사용 시에는 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마한 후 아세톤과 물로 그리고 초음파 세척을 행한다. X-Y기록계는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다. Fullerene(Aldrich, C₆₀)은 벤젠에 용해시켜 진공에서 여과하여 검댕을 제거한 다음 용액을 중성 알루미늄(Sigma, WN-3)칼럼으로 n-hexane을 이용하여 용해시킨 후 재 재결정하였으며 이것을 mass spectrometer로 확인하였다²². 증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q 시스템으로 정제한 고순도 증류수를 사용하였다. 아세트니트릴(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. pyrrole(Aldrich)는 수산화나트륨으로 건조하고 난 후 감압하에서 분별 증류하였다. CH₂Cl₂(Merck)는 0.3 nm 분자체로 수분을 제거하고 더 이상의 정제는 없이 사용하였다. 지지전해질인 tetra-n-butyl ammonium tetrafluorophosphate(TBAPF₄, Fluka)는 ethyl acetate로 3회 재결정한 후 90°C에서 72시간동안 감압하에서 건조하고 이를 데시케이터에 보관하였다. 다른 모든 시약은 특급을 더 이상의 정제없이 사용하였다. fullerene 이온(full⁻)의 생성속도의 측정에는 회전전극을 이용한 CV법(rotating disk voltammetry; RDV)을 사용하였으며 회전속도는 500에서 3000 rpm까지 500 rpm의 간격으로 하였다. AC임피던스실험은 potentiostat에 연결된 EG & G model 5210 lock-in 증폭기와 276 interface를 사용하여 EIS실험을 100 kHz에서 10 mHz의 주파수 범위에서 행하였다. 이 때 교류진폭은 평형전위에 대하여 3.0 mV로 하였다.

2.2. ppy의 중합과 full⁻이온의 생성속도

중합속도가 빠르고 잘 배향된 구조를 갖으며 전도도가 좋은 다공성의 ppy 피막을 얻기 위해 지지전해질을 TBAPF₄로 하였다. TBA⁺의 거대이온은 알칼리 금속이온과 달리 fullerene의 내부로 들어갈 수 없으므로 이를 택하였다¹⁶. 이때 ppy만을 입힌

전극의 제작에 사용된 전지의 형태는 working electrode/0.01 M pyrrole, 0.1 M TBAPF₄, CH₂Cl₂/Pt이며 0.8 V의 일정전위에서 중합하였다. full⁻ 이온 생성속도 측정을 위한 전해전지의 구성은 electrode/1mM fullerene, 0.1 M TBAPF₄, CH₂Cl₂/Pt이며, 50 mVs⁻¹의 주사속도로 0.0V~-1.2V의 전압범위에서 full⁻이온의 생성속도를 Pt, Au 및 Graphite 전극으로 RDV로 500~3000 rpm까지 500 rpm 간격으로 측정하였다. 또, full⁻이온으로 수식된 Gr/ppy,full⁻ 전극의 제작 시에는 동일한 구성의 전지에 ppy를 5 mM 농도로 하고 전압범위를 -0.9V~1.0V로 하여 CV를 행하였으며, 중합된 고분자의 양은 CV횟수로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CV특성

Fig. 1A는 Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBAPF₄, CH₃CN/Pt형의 전지로 ppy를 중합할 때 full⁻로 회합된 전극을 제작하는 과정에 대한 CV이다. -0.8 V에서 1.0 V의 전압범위에서 연속적인 CV를 행할 때 처음 7순환을 나타낸 것이다. 0.10 V 부근의 산화파는 피롤의 라디칼성 양이온의 생성과정이고 -0.12 V 부근의 환원파는 중합된 ppy의 피막내에 dopant 이온에 의한 것이다. -0.65 V 부근의 파는 full⁻의 생성에 해당한다. 따라서 산화과정에서 중합된 ppy 피막상의 전기화학 활성자리에 회합된 BF₄⁻에 -0.8 V까지 환원시키면 생성된 full⁻이 교환된 피막이 생성된다. -0.9 V~1.0 V에서 연속적인 CV를 행하면 산화과정에서 ppy가 중합되고 환원과정에서 full⁻이온이 생성되면서 피막 내에 끌고루 full⁻이 분포된 수식된 PME를 제작할 수 있다. full⁻의 산화파는 1.83 V¹⁹)로 높은 전위여서 이 전

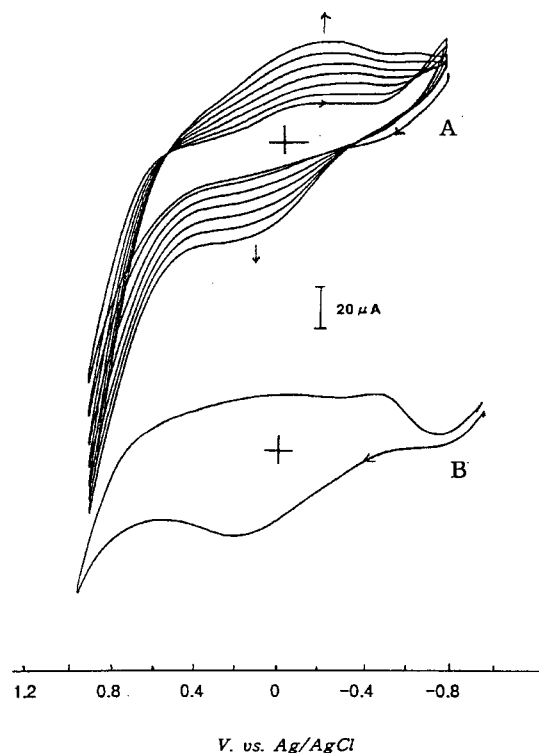
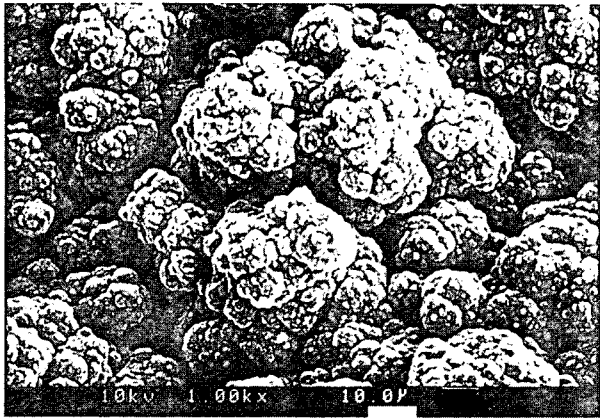


Fig. 1. First 7 cyclic voltammograms of electropolymerization of ppy on graphite electrode for the type of Gr/ppy,full⁻ electrode(A) and that one in 0.1 M TBAPF₄/CH₃CN of it(B); sweep rate = 0.1Vs⁻¹ and electrode area = 0.075 cm².



(A)



(B)

Fig. 2. SEM micrographs of ppy polymeric film on Gr electrode:(A) and incorporated with full in polymer matrix of electrode A:(B).

압범위에서 산화과정은 일어나지 않는다. Fig. 1B는 full으로 수식된 Gr/ppy,full 형의 전극에 대한 CV결과이다. -1.0 V보다 높은 전위에서 회합된 ppy에 full에 의한 파가 관찰된다. 따라서 이 전압범위 내에서 이 전극은 전기화학적으로 안정하다.

3.2. SEM

ppy 피막의 morphology는 dopant이온^{10,12}과 중합조건에 따라서 다양하다. Fig. 2는 Gr/ppy형(A)과 Gr/ppy,full 형(B)의 전극에 대한 SEM사진이다. B에서 박편모양의 fullerene이 ppy사이에 골고루 분포되어 있음을 나타내고있다.

3.3. RDV결과

full 이온의 생성속도는 전극 물질의 종류에 따라 크게 차이가 났다. Fig. 3은 Gr 전극에서 full의 생성 대한 RDV결과이다. Fig. 4는 Pt/ppy 전극 즉, Pt 전극에 ppy를 3.4Ccm⁻² 입힌 전극을 작업전극으로 하고 다른 조건은 같이 하였다. 여기서 측정된 *i*_{max} 값들을 Koutechy-Levich식²⁰에 따라 도시한 것이 Fig. 5이다.

$$\frac{1}{i_{max}} = \frac{1}{nFAk\Gamma C_s} + \frac{1}{0.62nFAD_s^{2/3}v^{1/6}w^{1/2}C_s}$$

이 식을 1/*i*_{max} vs 1/*w*^{1/2}을 도시한 직선에서 1/*w*^{1/2}항이 0인 절편에서 *k*_a*Γ*(cm⁻¹s⁻¹)를 결정한다. 여기서 *i*_{max}는 파의 봉오리전

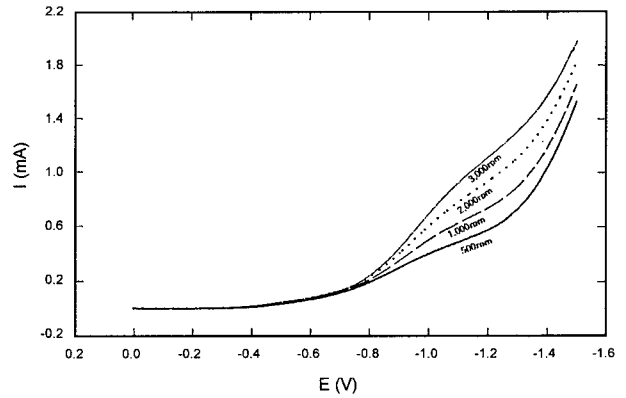


Fig. 3. Rotating disk voltammograms for the cell of Gr/1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt at various rpm; sweep rate = 0.05Vs⁻¹ and electrode area = 0.075 cm².

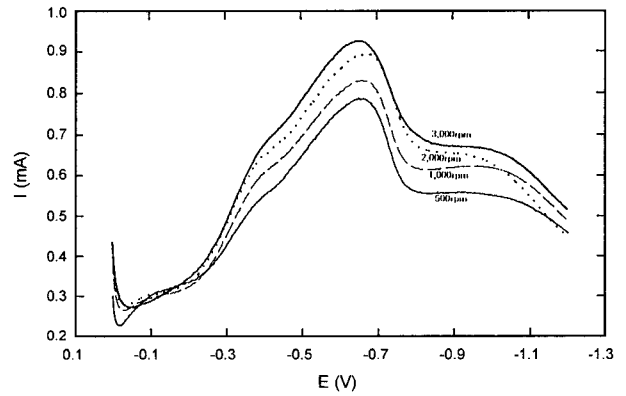


Fig. 4. Rotating disk voltammograms for the cell of Pt/ppy/1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt at various rpm; sweep rate = 0.1Vs⁻¹ and electrode area = 0.075 cm².

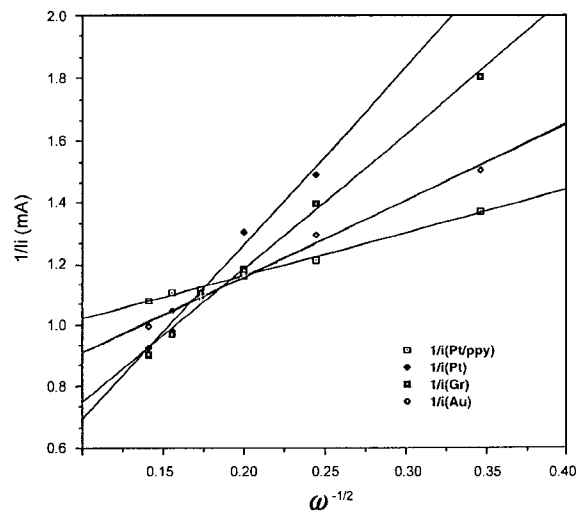


Fig. 5. Koutechy-Levich plots for rate of full⁻ ion formation at various electrode materials.

류, *k*_{ct}(cm³mol⁻¹s⁻¹)는 fullerene의 반응에 대한 속도상수, *C*_s (molcm⁻³)는 전해질 농도, *D*_s는 용액내에서 fullerene의 확산계

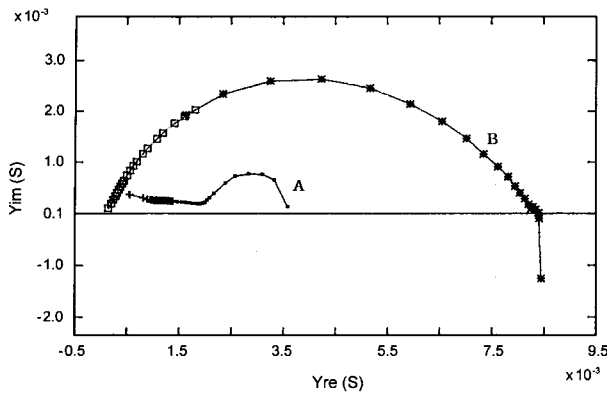


Fig. 6. Impedance spectra in admittance presentation for the electrode of Gr/ppy:(A) and Gr/ppy,full type:(B).

수, ω 는 전극의 회전속도($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)이다. 이 도식한 그림의 절편에서 계산한 전기촉매 속도 값은 Pt/ppy, Pt, Gr 및 Au전극에 대해 각각 93.6, 7.0×10^2 , 42.6 및 $1.3 \times 10^2 \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 였다. Pt 전극에서 full⁻ 이온의 생성에 대한 그 속도가 가장 크게 나타났다. Pt/ppy 전극에서 ppy의 피복율(Γ)이 $3.98 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이므로 이 전극의 속도상수(k_{ch})는 $3.14 \times 10^6 \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 가 된다. Gr 전극에서의 속도가 Pt전극에서 보다 17배 느리다. 이것은 기질전극 자체의 전도성과 반응성이 낮은 결과로 본다.

EIS결과. Fig. 6은 Pt/ppy전극(A)과 Pt/ppy,full(B)전극에 대한 EIS의 어드미턴스도시이다. Gr/ppy,full 전극에 대한 결과에서 용액의 저항은 A보다 54Ω 이 적은 203Ω 인데 이는 full⁻의 회합에 의한 전극의 표면적의 증가에 기인되며, 어드미턴스값이 $1.8 \times 10^{-3}\text{S}$ 에서 $8.3 \times 10^{-3}\text{S}$ 로 5배나 증가하였으며, 전기 이중층의 용량은 $2.4 \times 10^{-7}\text{F}$ 에서 $4.2 \times 10^{-6}\text{F}$ 로 174배 증가하였다. ppy 전극이 full⁻으로 수식되면서 피막의 전기적 성질들이 크게 개선되었다.

4. 결 론

Gr/ppy,full 형의 CV특성은 ppy 자체의 특성을 갖으면서 피막 내의 full⁻의 환원은 -1.0V 보다 큰 전위에서 나타났다. Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBABF₄, CH₃CN/Pt 형의 전지로 ppy를 중합하였을 때 full⁻이 피막 내에 잘 분포된 전극이 제작되었다. full⁻의 생성속도는 기질전극재료인 Pt/ppy, Pt, Gr 및 Au전극에 대해 각각 93.6, 7.0×10^2 , 42.6 및 $1.3 \times 10^2 \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 로 Pt에서 가장 큰 값을 보였다. Gr/ppy와 Gr/ppy,full⁻ 전극에 대한용액의 저항은 각각 54Ω 와 203Ω 이고, 어드미턴스값이

$1.7 \times 10^{-3}\text{S}$ 에서 $8.3 \times 10^{-3}\text{S}$ 로 5배나 증가하였으며, 전기 이중층의 용량은 $2.4 \times 10^{-7}\text{F}$ 에서 $4.2 \times 10^{-6}\text{F}$ 로 174배 증가하였다. ppy 전극이 full⁻으로 수식되면서 피막의 전기적 성질들이 크게 개선되었다. 따라서 이 전극은 용액 중에 금속이온들의 포획이나 정량에 이용할 가능성을 제시한다.

참고문헌

- Lane, R. F., Hubbard, A. T., *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401, 1411 (1973).
- Murray, R. W., "Electroanalytical Chemistry," vol. 13, Marcel Dekker, NY. (1984), p191.
- Rocklin, R. D., Murray, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 271 (1979).
- Miller, L. L., van der Mark, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3223 (1978); Cha, S. K., *Polymer(Korea)*, **25-1**, 6 (2001).
- Cha, S. K., Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, **62**, 274 (1990); Abruna, H. D., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6898 (1980).
- Wrighton, M. S., Austin, R. G., Bocarsly, A. B., Bolts, J. M., Haas, O., Legg, K. D., Nadjro, L., Palazzotto, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7264 (1978); Noufi, R., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2126 (1983).
- Dubois, D. L., *Inorg. Chem.*, **23**, 2047 (1984); Malpas, R. E., Rushby, B., *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 382 (1983).
- Osaka, T., Naoi, K., Sasaki, Ogano, S., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 285 (1987); Cha, S. K., *Polymer(Korea)*, **22-3**, 400 (1998).
- Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635 (1979); Yang, R., Henderickson, W. A., *J. Phys. Chem*, **94**, 6117 (1990).
- Cha, S. K., *J. Polymer. Soc., part B.*, **35**, 165 (1997); Naoi, K., Osaka, T., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2479 (1987).
- Cha, S. K., Chung, J. J., Cha, C. K., Abruna, H. D., *J. Mat. Sci.*, **28**, 6115 (1993).
- Tourillon, G., Garnier, F., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2024 (1983); Chung, T. C., Kaufman, J. H., Heeger, A. J., Wudl, F., *Phys. Rev. B.*, **30-2**, 702 (1984).
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smally, R. E., *Nature*, **318**, 162 (1985).
- Kratschmer, W., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 4160 (1992).
- Akasaka, T., Ando, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1605 (1993).
- Glarum, S. H., Duclos, S. J., Haddon, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1996 (1992).
- Deronzier, A., Muoutet, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5019 (1994).
- Li, Q., Wudl, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3994 (1992).
- Dubois, D., Moninot, G., Kutner, W., Johes, M. T., Kadish, K. M., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7137 (1992).
- Levich, V. G., "Physicochemical Hydrodynamics". chp.4, Printice Hall, (1962).