

## QCA와 AFM을 이용한 폴리피롤 중합막에 대한 음이온의 영향 분석

장상목<sup>†</sup> · 김종민 · 송성훈 · 장웅근\* · Hiroshi Muramatsu\*\*

동아대학교 공과대학 화학공학과

\*한국과학기술원 화학공학과

\*\*Advanced Technology Center, Seiko Instruments Inc.

(1997년 7월 25일 접수, 1998년 1월 10일 채택)

### Analysis of the Effects of Anion on the Characteristics of Polypyrrole Films by Using QCA and AFM

Sang-Mok Chang<sup>†</sup>, Jong-Min Kim, Seong-Hun Song,  
Young-Keun Chang\* and Hiroshi Muramatsu\*\*

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ. Shaha-Gu, Pusan 604-714, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon, Korea

\*\*Advanced Technology Center, Seiko Instruments Inc., Matsudo-Shi, Chiba 271, Japan

(Received 25 July 1997; accepted 10 January 1998)

#### 요 약

본 실험에서는 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로 사용하여  $\text{Na}^+$  공통 양이온에 음이온을  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{DS}^-$ 로 변화시킨 전해질용액에서 피롤 단량체를 전기중합시키면서, 피롤막이 수정진동자 표면위에 전기중합될 때의 공진주파수와 공진저항을 측정하여 폴리피롤 중합막의 특성변화를 분석하였고, 이 결과를 Atomic Force Microscope(AFM) 사진과 비교 검토하였다. 그리고 폴리피롤 중합막이 피막된 수정진동자를  $\text{NaClO}_4$  전해질 용액에 넣어 전위주사를 하여 전위주사에 따른 폴리피롤 박막의 동특성 변화도 분석하였다. 본 실험결과, 상대적으로 이온크기가 큰 음이온을 전해질로 사용하였을 경우, 중합된 폴리피롤 박막속으로 음이온과 전해질용액이 침투함에 따라 폴리피롤 박막이 탄성막에서 점차 점탄성막으로 변해감을 알 수 있었다.

**Abstract**—In this work, the in-situ viscoelastic characteristics of electropolymerized polypyrrole(Ppy) thin film were investigated under various electrolyte solutions,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{NaDS}$  using quartz crystal analyzer(QCA). An  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  electrode was used as a reference electrode, and a Pt electrode was used as a counter electrode, and an aqueous solution of 0.1 M  $\text{KClO}_4$  was used as an electrolyte. One side electrode of quartz crystal was used as a working electrode coupled with specially fabricated QCA electrochemical cell. The resonant frequency and resistance diagram(F-R diagram) was used to interpret the results and compared with AFM photograph. The resonant frequency, resonant resistance, and current were measured when the cyclic voltammetry was performed using galvanostatically polymerized Ppy film coated AT-cut quartz crystal electrode. As the size of an anion is larger, the viscoelastic change was more prominent due to the anion doping and electrolyte solution penetrating into the polypyrrole thin film.

Key words: AFM, QCA, Polypyrrole, Viscoelastic Characteristics

#### 1. 서 론

과학 기술 문명의 발전은 에너지 과소비를 낳게 되었고, 이는 자원을 고갈시키고, 환경오염을 유발하게 되었다. 이들 문제에 능동적으로 대처하기 위하여 대체에너지 개발에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있다.

이러한 연구 가운데 에너지 저장용 신소재로써 도전성 합성 고분

자에 관한 연구가 주목받고 있다. 이는 고분자 소재는 합성조건과 사용조건을 변화시킴으로써 광범위하고 다양한 응용 가능성이 있기 때문이다[1].

폴리피롤은 도전성 합성고분자의 대표적인 것으로, 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리비닐렌 등과 함께 차세대 대체 에너지의 개발에 있어서 중요한 고분자 재료로서 크게 주목받고 있다. 이들 도전성 고분자는 다양한 조건하에서 전기중합이 가능하며 기존의 도전성 재료와는 달리 환경오염물질을 배출하지 않기 때문에 활발히 연구 검토되고 있다[2].

<sup>†</sup>E-mail: smjang@seunghak.donga.ac.kr

폴리피롤 등 전도성 고분자에 대한 기존의 연구들은 전기 중합조건에 따른 전기중합 박막의 도전성과 균질성 등 전기 역학적 특성 분석에 관한 것이 대부분이었다. 최근에 본 연구그룹을 중심으로 고감도의 질량 계측소자[3]와 액체의 점도 계측소자[4, 5]로 알려진 Quartz Crystal Analyzer(QCA)를 이용하여 중합과정에서의 중합막의 동특성 변화와 중합막의 물리화학적 특성 변화에 대한 in situ 분석이 활발하게 연구되고 있다.

수정진동자는 가스 센서, 습도 센서, 냄새 센서 등의 가스 계측[6, 7]과 이온농도 측정[8], 항원 항체반응에 의한 면역반응 계측[9, 10], 점도 측정, 젤화 반응 분석[11], 상전이 반응 해석[12] 등의 점도 계측, 전기분해반응 해석, 전기화학 중합반응 해석, 전기적 흡착 현상 분석, 부식 반응 해석 등의 전기화학 반응 계측[13, 14] 등에 이용되고 있다.

수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 역학적 저항이 커서 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나 실제로 있어서 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 Nomura와 Nagamura[8] 등에 의해서 밝혀졌으며, 액체의 종류에 따라 발진주파수가 변하기 때문에 액체크로마토그래피의 검출기로 응용하고자 하는 연구도 검토되고 있다.

수용액 중에서의 수정진동자의 발진을 이용하여 화학 계측할 경우, 크게 수정진동자 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용하는 경우와 액체의 물성 변화를 이용하는 경우로 분리할 수 있다.

수정진동자의 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용한 계측의 대표적인 것으로 전기화학적 측정이 있다. 이는 금속 이온이나 음이온을 수정진동자 표면에 석출시켜서, 이에 따른 수정진동자의 발진주파수의 변화를 측정함으로써 석출된 이온량을 계산하는 것이다[15].

또한 전극반응에 따른 수정진동자 표면의 중량변화를 측정함으로써 전극의 부식, 전해 중합막의 생성 메커니즘의 분석에도 응용되고 있다. 이는 수정진동자의 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작동전극으로 사용하여 전기화학 반응을 일으키고 동시에 발진주파수 변화를 측정하는 것이다.

액체의 물성 즉 점탄성막 측정에 대한 응용은 극히 최근에 연구 보고되고 있지만 실용적인 응용이 필자들에 의해 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정의 지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다[16-19]. 이 점성변화를 측정함으로써 체내 발열물질의 일종인 엔도톡신의 분석이나 혈액의 응고 반응의 해석, 액정이나 지질 등의 고분자 박막의 상전이 분석 등을 할 수 있다.

전기화학적 계측에 QCA를 이용하는 경우에는, 전기화학 계측장치만으로는 해석되지 않는 현상들에 관한 해석도 가능해진다. 전기화학적 계측에서는 용액 중의 금속이온을 수정진동자 표면에 석출시켜 농도를 측정하거나 전극 반응에 따른 질량변화를 측정한다. 그리고 공진저항을 동시에 측정하여 해석함으로써 전기화학 중합막의 유변학적 동특성을 해석할 수 있으며 표면 형상구조도 간접적으로 유추할 수 있다. 이 방법은 전극의 부식, 전기중합 조건의 검토, 전해 중합막 생성 과정 해석, 전지의 제작 등 각종 분야에 응용할 수 있다[20].

이들의 기초적인 연구를 하는데 있어서 전기화학 계측은 매우 중요하다. 수정진동자를 이용함으로써 전류 이외에 전극 표면에 있어서의 중량변화와 중합막의 상태가 분석 가능하게 되어 보다 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다.

본 논문에서는 각종 음이온하에서 전기중합하여 수정진동자 표면에 폴리피롤 박막을 형성하고, 폴리피롤 박막이 피막된 수정진동자를 작동전극으로 사용하여 각종 전해질용액에서 전위주사시킴으로써 산화-환원반응에 대한 음이온의 영향을, 수정진동자의 공진주파수와 공진저항 그리고 전류를 측정함으로써 분석하였고, 중합조건에 따른 막의 표면형상구조를 AFM으로 관찰하였다.

## 2. 이 론

수정판의 양면에 전극을 부착하고 발진회로를 통하여 RF 전위(Radio Frequency Voltage)를 인가하면 수정판의 형상과 특성에 따라 고유의 진동수로 공진한다.

AT-cut 수정진동자의 경우, 수정의 두께방향의 진동모드로 진동한다. 수평방향으로 진동하는 진동모델로부터 수정진동자 표면의 중량 변화와 수정진동자의 공진주파수의 변화와의 관계식은 Sauerbrey에 의해 유도되었다[3].

일반적으로 수정진동자가 액체와 접촉한 상태에서는 기계적 저항이 커서 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나, 실제로 있어서 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하며 또한 액체의 종류에 따라 발진 주파수가 변화한다는 사실이 실험적으로 밝혀졌다. 수정진동자의 표면이 액체와 접하여 진동하는 경우 용액이 갖는 점성 때문에 용액과 수정진동자 표면 사이에는 전단응력에 의한 기계적인 저항이 생긴다. 이 전단응력에 의한 기계적인 저항이 일종의 질량부하 작용을 하게 되고 이에 따라 공진주파수도 변하게 된다.

액체 중에서 횡 방향으로 탄성진동을 하는 경우 액체와 접한 수정진동자의 발진 주파수 특성은 Kanazawa 등에 의해 유도되었다[4].

널리 알려진 수정진동자의 전기적 등가회로와 역학적인 등가회로 모델로부터, 공진상태에서 역학적 저항에 의한 진동에너지 손실을 의미하는 수정진동자의 공진저항은 액체의 점도와 밀도에 영향을 받는다. 수정진동자의 공진주파수 변화와 공진저항을 측정하여 비교함으로써 용액의 점도와 밀도, 그리고 박막의 유변학적 동특성의 변화를 고찰할 수 있다.

수정진동자 전극표면 위에 각종 박막이 피막되었을 때 박막의 점탄성 특성에 따른 대표적인 진동모델에서 유추되는 진동에너지 감쇠에 따른 공진주파수 변화와 공진저항과의 정성적인 상관관계를 도식하면 Fig. 1과 같다.

공기 중에서 진동하고 있는 수정진동자를 용액에 담그면 수정진동자는 전단응력에 의해 진동할 때 역학적 저항을 받아 진동에너지가 감소하게 된다. 역학적 저항에 의한 진동에너지의 감소는, 용액에 의한 일종의 질량부하효과로 작용하여 공진주파수와 공진저항 모두 선형적으로 변화한다. 따라서 F-R도에서 점 a에서 점 b로 이동하게 된다. 그리고 용액속에서 수정진동자 전극 위에 박막이 피막되

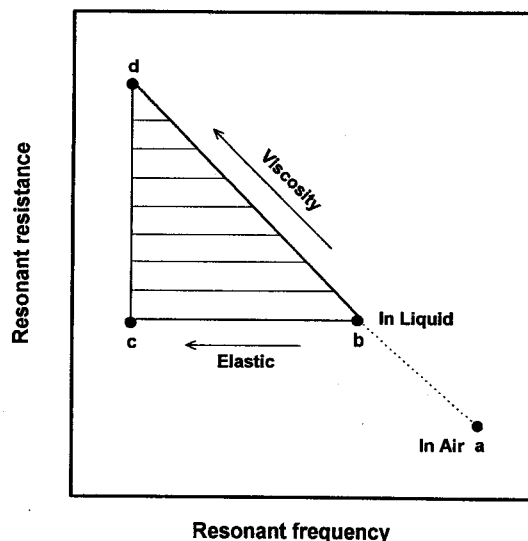


Fig. 1. The quantitative relations of resonant frequency change and resonant resistance for various film coated AT-cut quartz crystal.

면 피막된 박막의 점탄성에 따라 밀출된 부분내에서 공진주파수와 공진저항이 변화하게 된다. 이와 같이 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 분석함으로써 다양한 물성의 박막의 유변학적 동특성을 해석할 수 있다[21].

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3-1. 시약 및 장치

금을 스퍼터링한 AT-cut 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로,  $1.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$ 의 백금판을 대극으로 사용하였다.

AT-cut 수정진동자는 9 MHz의 공진주파수를 가진 수정판 양면에 크롬을 200 nm 스퍼터링한 다음, 그 위에 금을 2,000 nm 스퍼터링하여 전극을 형성하였고 이때의 전극면적은  $0.2 \text{ cm}^2$ 이고, 공진주파수는 8.99 MHz였다. 피롤단량체와 그 밖의 다른 시약은 모두 Wako Pure Chemical의 특급시약을 사용하였고 증류수는 2차 증류수를 사용하였다.

실험장치로는 포텐시오스타트(Solartron, Model 1286), 수정진동자분석기(QCA 917, Seiko Eg&G)를 사용하였으며 분석결과는 IEEE 488 인터페이스로 연결된 마이크로 컴퓨터(NEC, Model PC-9801)로 처리하였다.

#### 3-2. 실험방법

전기 중합하면서 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하는 분석장치와 원리도를 Fig. 2에 도시하였다.

발진회로의 출력 측에서 수정진동자에 교류신호  $V_i$ 가 입력되었을 때, 수정진동자의 다른 한편의 단자 신호의 진폭  $V_q$ 는 수정진동자의 공진저항  $R_q$ 와 발진회로의 입력 임피던스  $R_i$ 에 의해 식 (1)과 같이 계산된다.

$$R_q = (V_i / V_q - 1) R_i \quad (1)$$

여기서  $R_i$ 는 발진회로 자체의 임피던스로 일정한 값을 가지며 발진회로에서 수정진동자에 거의 일정한 전위  $V_i$ 를 공급하기 때문에  $V_q$ 만 측정하면 공진저항  $R_q$ 를 간단히 계산할 수 있다. 컴퓨터로 전위, 전류, 공진주파수, 공진저항 값을 동시에 기록하여 각종 변수들의 상관관계를 분석하였다.

Fig. 2와 같이 수정진동자의 한쪽면만 전해용액과 접하여 반응하도록 설계한 수정진동자 분석용 봉합셀에 수정진동자를 장착시킨 다음 0.1 mol NaClO<sub>4</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaDS의 전해질에 피롤 단량체를

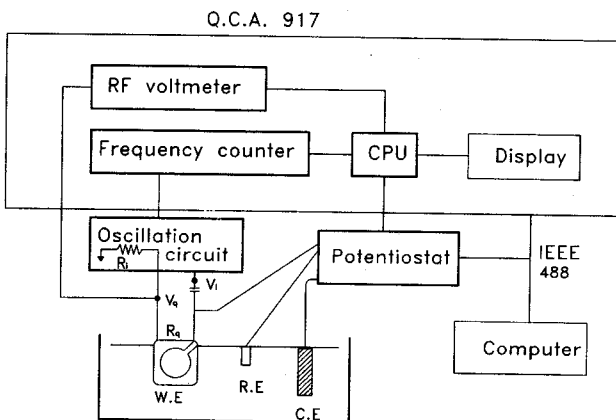


Fig. 2. Schematic diagram of QCA measuring system coupled with electrochemical analyzer.

혼합하여 피롤의 농도가 0.1 mol이 되게 하여,  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류로 180초 동안 전기중합하면서 피롤막이 중합될 때의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 분석하였다. 이때 막의 특성에 따른 표면형상을 AFM 촬영하여 비교 분석하였다.

그리고 폴리피롤을 180초간 전기중합하여 피막한 수정진동자를 0.1 mol NaClO<sub>4</sub> 전해질에 넣어 전위주사속도  $50 \text{ mV/sec}$ , 주사전위 범위를  $-600 \text{ mV}$ 에서  $600 \text{ mV}$ (vs Ag/AgCl)로 하여 전위주사하였을 때의 전위에 따른 전류, 공진저항, 공진주파수 변화를 동시에 측정하여 비교분석하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 폴리피롤 중합에 대한 음이온의 영향

Na<sup>+</sup>를 공통 양이온으로 하고 음이온을 Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, DS<sup>-</sup>로 변화시켜 0.1 mol 전해질, 0.1 mol 피롤용액을  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류로 중합하였을 때 시간에 따른 공진주파수 변화와 공진저항의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, DS<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 순으로 공진주파수가 감소함을 알 수 있었다. 주파수 변화가 이온의 분자량에 비례한다는 사실을 알 수 있다. 180초 중합후의 피롤중합 막의 질량은 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, DS<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 음이온을 전해질로 사용한 경우 5,200, 5,800, 14,500, 24,800 ng이었다.

Fig. 3(b)에서 피롤의 중합후 약 60초까지는 공진저항이  $440 \Omega$  근처에서 변하지 않지만, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 DS<sup>-</sup> 이온을 사용하였을 경우 60초 이후 변곡을 보이면서 증가하였다. 이 현상은 이온 크기가 큰 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 DS<sup>-</sup> 음이온의 경우, 음이온의 도핑과 함께 전해용액이 피롤막 속으로 침투해 들어와서 피롤막을 팽윤시키기 때문에 막이 점성적으로 변하여 공진저항을 증가시키는 것으로 알려져 있다.

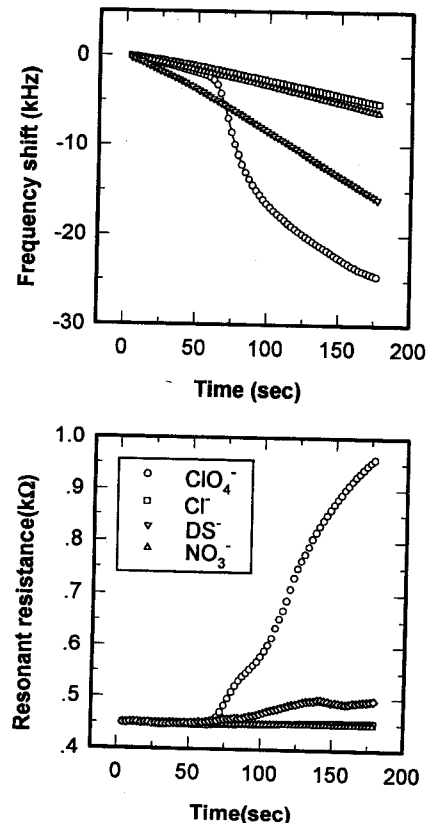


Fig. 3. The effects of anion on the characteristics of electrochemically polymerized polypyrrole thin film.

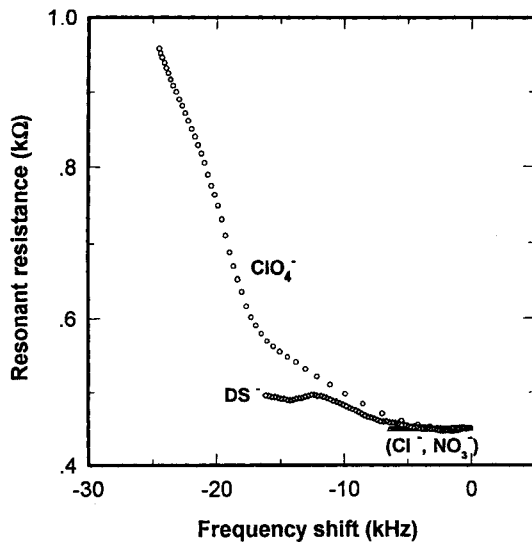


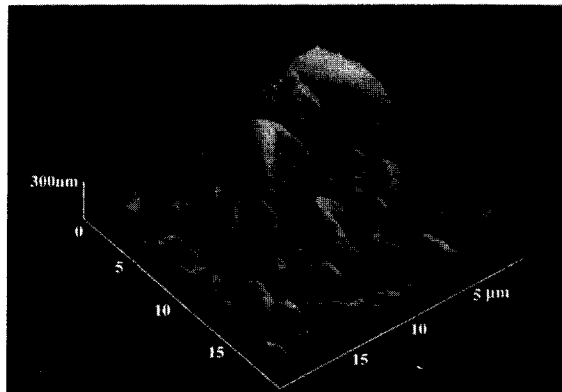
Fig. 4. Effects of anion on the resonant frequency shift and resonant resistance diagram during Ppy deposition for 180 sec.

이들 상호관계를 유변학적 측면에서 보다 상세히 해석하기 위하여 공진주파수변화와 공진저항 변화의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4를 보면, 반응초기 공진주파수가 약 5 kHz 변화할 때까지는 피로이 수정진동자 표면에 탄성막의 형태로 중합되기 때문에 공진주

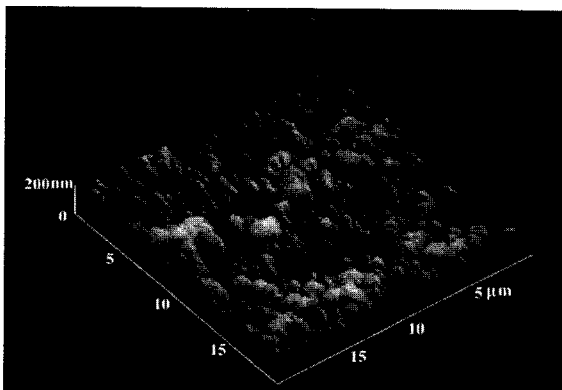
파수는 변화하지만 공진저항은  $440 \Omega$ 으로 거의 일정하다. 그 이후, 박막을 형성한 폴리피롤속으로  $\text{ClO}_4^-$ 와  $\text{DS}^-$  등 상대적으로 이온크기가 큰 음이온과 전해질용액이 침투해 감에 따라 중합막이 탄성막에서 점점 점탄성막으로 변하기 때문에 공진주파수와 공진저항이 동시에 변화한다. 하지만, 약간의 변동이 있는 것은 Fig. 1에 F-R도에 나타난 것과 같이 전해질용액에서 수정진동자의 진동운동이 복잡한 양상을 나타내기 때문으로 사료된다.  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{NO}_3^-$  이온을 사용하여 중합하였을 경우에는 공진저항의 변화가 없이 탄성막형태로 유지되고 있음을 알 수 있다.

점탄성막과 탄성막에서의 표면형상구조의 변화를 살피기 위해 AFM (Model SPI 3700) 사진을 찍어 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 0.1 mol  $\text{NaClO}_4$  용액에서, Fig. 5(b)는 0.1 mol  $\text{NaCl}$  용액에서 180초 중합한 폴리피롤막의 사진이다. Fig. 5(a)의 경우 Fig. 5(b)에 비하여 막이 많이 팽윤되어 있음을 알 수 있다. 즉 막의 표면형상구조가 팽윤되어지면 수정진동자의 진동에 따른 역학적 저항이 증가하고 이에 따라 진동에너지가 감소함으로써 공진저항 변화가 커지게 된다. 이러한 현상은 Fig. 4의 공진주파수변화와 공진저항의 상관관계에서도 확인되었다.

Fig. 6에 0.1 mol  $\text{NaCl}$ 과 0.1 mol  $\text{NaNO}_3$  전해질용액에서  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류로 180초간 피로를 전기중합하여 피막한 수정진동자 한쪽 전극을 0.1 mol  $\text{NaClO}_4$  전해질 용액에 넣어 전위주사속도  $50 \text{ mV/sec}$ , 주사전위범위를  $-600 \text{ mV}$ 에서  $600 \text{ mV}$ (vs.  $\text{Ag/AgCl}$ )로 2회 전위주사하였을 때의 전위에 따른 전류, 공진저항, 공진주파수 변화를

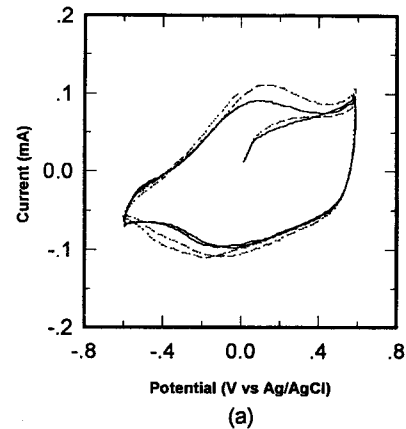


(a)

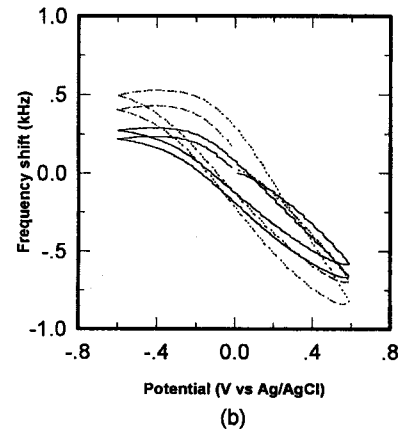


(b)

Fig. 5. AFM photograph of polypyrrole thin films (a) viscoelastic film polymerized in 0.1 mol  $\text{NaClO}_4$ , and (b) elastic film polymerized in 0.1 mol  $\text{NaCl}$ .



(a)



(b)

..... Deposited in 0.1  $\text{NaNO}_3$   
 — Deposited in 0.1  $\text{NaCl}$

Fig. 6. General relationships of experimental variables for cyclic voltammetry of Ppy/ $\text{Cl}^-$  and Ppy/ $\text{NO}_3^-$  film deposited QCA (a) potential-current (V-I) (b) potential-frequency shift (V-F).

측정하여 나타내었다.

Fig. 6(a)의 전위-전류곡선에서 전위주사에 따른 산화-환원 피크의 크기가  $\text{NaNO}_3$  전해질에서 중합한 폴리피롤 중합막의 경우가  $\text{NaCl}$  전해질에서 중합한 폴리피롤 중합막보다 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6(b)의 전위-공진주파수 곡선에서 전위가 양의 값으로 이동함에 따라 공진주파수가  $\text{NaCl}$ 의 경우  $1.2 \text{ Hz/mV}$ ,  $\text{NaNO}_3$ 의 경우  $1.35 \text{ Hz/mV}$  감소하며  $1,000 \text{ Hz}$  미만의 V-F 이력현상을 보여주고 있음을 알 수 있는데 이는 음이온 전하의 이동에 따른 질량부하효과에 의한 것으로 사료되며 피롤 중합막의 중량비로 6% 정도의 질량부하효과를 나타내었다.

$\text{ClO}_4^-$  전해질 용액에서 전위주사를 할 경우 전위주사에 따라 공진주파수가 감소하고 있다. 이는  $\text{ClO}_4^-$  보다는 이온반경이 작은  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  용액에서 중합한 폴리피롤 중합막에서 전위주사를 행하면 막의 산화에 의하여  $\text{ClO}_4^-$  이온이 막내로 유입되고 환원과정에서는 이온 반경이 작은  $\text{Cl}^-$ 나  $\text{NO}_3^-$  이온이 막밖으로 유출되고  $\text{ClO}_4^-$  이온은 막내에 잔류하게 되어 결과적으로 전위주사를 진행함에 따라 공진주파수가 감소한다고 사료된다. 측정되는  $\text{ClO}_4^-$  이온의 수는 상대적으로 이온 분자가 큰  $\text{NO}_3^-$  용액에서 중합한 경우가 더 많음을 알 수 있다.

전위주사에 대한 피막한 막의 점탄성에 대한 영향을 살펴보기 위하여 Fig. 4에서 대표적인 점성특성을 나타낸  $\text{NaClO}_4$  용액에서 중합한 폴리피롤 박막( $\text{Ppy/ClO}_4^-$ )과 대표적인 탄성을 나타낸  $\text{NaCl}$  용액에서 중합한 폴리피롤 박막( $\text{Ppy/Cl}^-$ )을 피막한 수정진동자의 한쪽 전극을  $0.1 \text{ mol NaClO}_4$  용액에 넣어서 전위주사속도  $100 \text{ mV/sec}$ , 전위주사범위  $-600 \text{ mV}$ 에서  $600 \text{ mV}$ (vs.  $\text{Ag/AgCl}$ )로 20회 전위주사한 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다.

전위-전류곡선을 표시한 Fig. 7(a)와 8(a)를 비교하면, 산화-환원의 피크전위가 다르다는 것을 알 수 있다.  $\text{Ppy/ClO}_4^-$  막의 경우 산화-환원의 피크전위가  $0 \text{ V}$  부근인 반면  $\text{Ppy/Cl}^-$  막의 경우에는 산화피크 전위가  $0.15 \text{ V}$ , 환원피크전위가  $-0.15 \text{ V}$  부근이다. 그리고 20회 주사하는 동안 탄성막인  $\text{Ppy/Cl}^-$  막의 V-I곡선이 점탄성막인  $\text{Ppy/ClO}_4^-$

막의 V-I곡선보다 안정되어 있음을 알 수 있다. 이는 이온반경이 적은  $\text{Cl}^-$  이온이 도핑되어 치밀한 구조를 하고 있는 막에  $\text{ClO}_4^-$  이온이 상대적으로 이동하기가 어렵기 때문이라고 생각된다.

전위-공진주파수변화를 표시한 Fig. 7(b)와 8(b)를 비교하면, 처음 전위주사하였을 때는 공진주파수 변화가 점탄성막인  $\text{Ppy/ClO}_4^-$ 의 경우가 탄성막인  $\text{Ppy/Cl}^-$ 의 경우보다 훨씬 크지만 20회 주사하는 동안의 공진주파수 변화는 탄성막인  $\text{Ppy/Cl}^-$ 의 경우가 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이는, 탄성막인  $\text{Ppy/Cl}^-$ 의 경우는 막의 구조가 치밀하여 처음에는  $\text{ClO}_4^-$  이온의 도핑과 디도핑이 어렵지만 주사를 계속함에 따라 산화전위에서  $\text{ClO}_4^-$  이온이 도핑되고 환원전위에서는  $\text{ClO}_4^-$  이온 대신에  $\text{Cl}^-$  이온이 디도핑되어  $\text{ClO}_4^-$  이온이 계속해서 막내에 축적되기 때문이라고 생각된다. 이러한 결론은 전위-공진저항 곡선에서도 뒷받침되어진다.

전위-공진저항을 표시한 Fig. 7(c)와 8(c)를 보면 점탄성막인  $\text{Ppy/ClO}_4^-$ 의 경우 공진저항의 변화가 거의 없으나, 탄성막인  $\text{Ppy/Cl}^-$ 의 경우 주사함에 따라 공진저항이 증가하고 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 음이온과 전해질 용액의 이동에 따른 전기중합 피막의 점탄성과 구조가 변화하기 때문이다. 특히, 전기중합 피막의 경우에는 막의 구조와 점탄성변화에 직접적인 영향을 미치는 인자가 음이온이라는 사실이 알려져 있는데 본 실험에서도  $\text{Ppy/ClO}_4^-$ 의 경우에는 거의 변화가 없으나  $\text{Ppy/Cl}^-$ 의 경우 주사함에 따라 변화한다는 사실에서  $\text{ClO}_4^-$  이온 이동과 축적에 따라 공진저항이 증가한 것으로 사료된다.

이들 상호 관계를 상세히 해석하기 위해서 Fig. 7(d)와 8(d)에 전위 변화에 따른 공진주파수와 공진저항과의 관계를 도시하였다. 이들을 상호 비교하여 보면, 전위가 양으로 이동하면 공진주파수 변화에 따라 공진저항이 선형적으로 변하는 점탄성막이 되고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4.2. Ppy/DS 막의 동적 특성

$\text{DS}^-$  이온을 도핑제로 사용하여 피롤을 중합시키면, 중합막의 기계

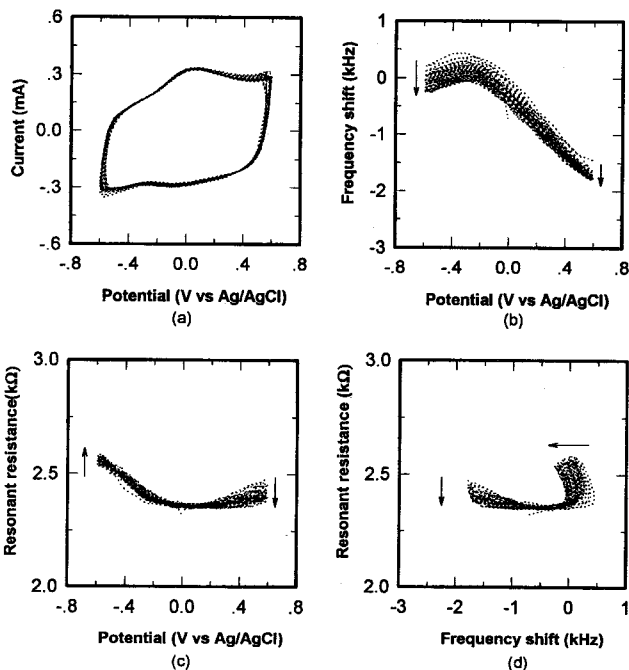


Fig. 7. General relationships of experimental variables for cyclic voltammetry of  $\text{Ppy/ClO}_4^-$  film deposited QCA (a) potential-current (V-I) (b) potential-frequency shift (V-F) (c) potential-resonant resistance (V-R) (d) frequency shift-resonant resistance (F-R).

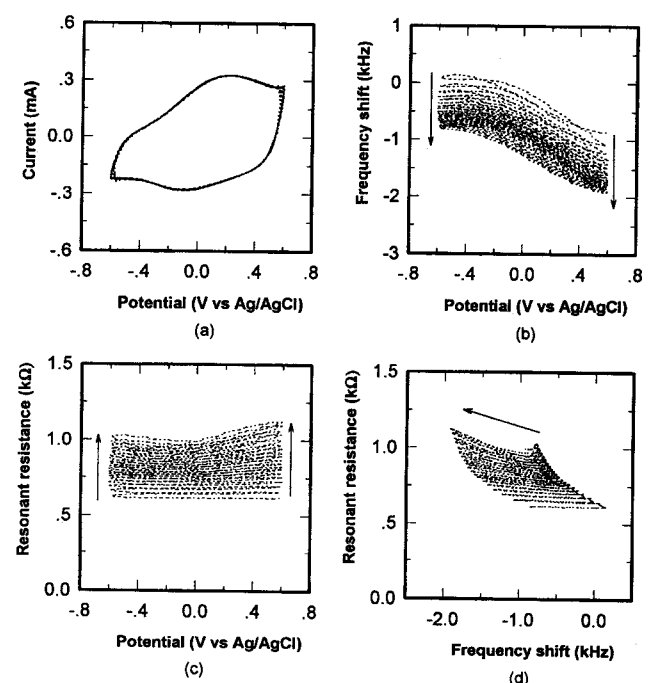


Fig. 8. General relationships of experimental variables for cyclic voltammetry of  $\text{Ppy/Cl}^-$  film deposited QCA (a) potential-current (V-I) (b) potential-frequency shift (V-F) (c) potential-resonant resistance (V-R) (d) frequency shift-resonant resistance (F-R).

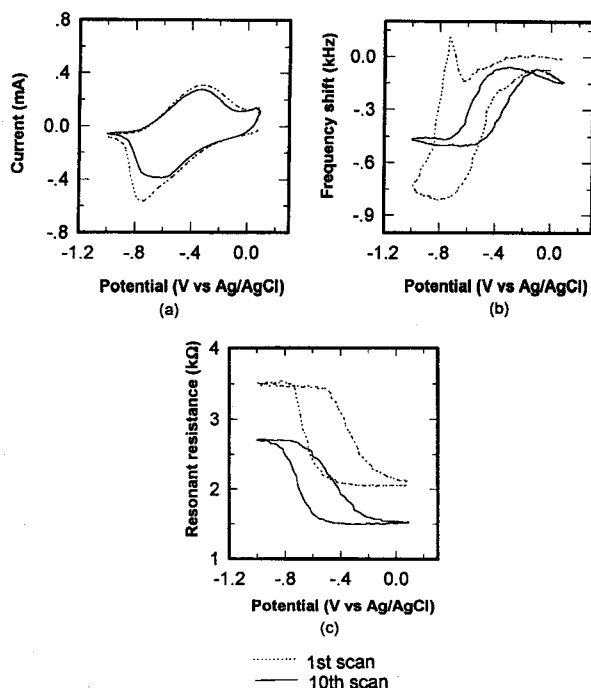


Fig. 9. General relationships of experimental variables for cyclic voltammetry of Ppy/DS film deposited QCA (a) potential-current (V-I) (b) potential-frequency shift (V-F) (c) potential-resonant resistance (V-R).

적 특성과 전기화학적 전착능력이 우수하여 De Paoli[22], Wernet[23]에 의해 연구가 활발하게 수행되었다. 그들의 연구결과에 의하면  $DS^-$  이온 전해질용액에서 중합한 폴리피롤 박막(Ppy/ $DS^-$ )은 중합후  $DS^-$  이온이 고분자 매트릭스 중에 강하게 고정화됨으로서 전위주사 하에서도  $DS^-$  이온이 중합박막으로 빠져 나오지 않아서 다른 음이온 도핑제를 사용한 경우와는 다른 특성을 나타낸다고 하였다.

Fig. 9에 Ppy/ $DS^-$  막을 0.1M  $NaClO_4$  전해질 용액에서 전위주사 속도 100 mV/sec, 전위주사범위 -1,000에서 100 mV(vs. Ag/AgCl)로 10회 전위주사한 결과를 나타내었다.

Fig. 9(a)의 전위전류곡선에서 산화, 환원전위가 모두 음의 전위 영역인 -0.3 V와 -0.6 V에 위치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 산화, 환원 피크도 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

폴리피롤 박막의 무게 변화를 나타내고 있는 Fig. 9(b)의 전위-공진주파수곡선에서도 전위주사에 따른 전반적인 무게 변화보다는 공진주파수 변화의 폭이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 전위주사에 따른 이온의 이동이나 치환보다는 막 자체의 특성변화만이 일어나고 있다는 사실을 의미한다. 이러한 결과는 막의 점탄성변화를 나타내고 있는 Fig. 9(c)의 전위-공진저항곡선에서도 알 수 있다. 막이 부풀어져 전위 주사에 따라 점성적으로 변화하는 앞의 결과와는 반대로 전위주사에 따라 막이 점성적으로 변화하고 있다는 사실을 알 수 있다. 전위주사에 따라 막이 탄성화되어 피롤막과  $DS^-$  이온의 매트릭스 결합이 더욱 강하여진다고 생각된다. 이에 따라 이동하는 전해질의 양이 줄어들어 공진주파수 변화의 폭이 줄어든다고 사료된다.

## 5. 결 론

본 실험에서는 각종 전해질용액에서 폴리피롤을 전기중합하여 폴리피롤 중합막의 표면 형상과 유변학적 동특성을 QCA와 AFM을

이용하여 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

$Na^+$ 를 공통 양이온으로 하고 음이온을  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $DS^-$ 로 변화시켜 피롤용액을 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 중합하여가면서 분석한 결과, 폴리피롤이 어느정도 중합된 이후 폴리피롤막 속으로  $ClO_4^-$ 와  $DS^-$  등 상대적으로 이온크기가 큰 음이온과 전해질용액이 침투해 감에 따라 중합막이 탄성막에서 점점 점탄성막으로 변하지만  $Cl^-$ 와  $NO_3^-$  등 상대적으로 이온크기가 작은 음이온을 사용하여 중합하였을 경우에는 공진저항의 변화없이 탄성막형태로 유지되고 있음을 알 수 있었다. 이온 크기가 큰 이온을 사용하였을 경우, 폴리피롤 박막이 팽윤되는 현상을 AFM 사진으로 확인하였다.

각종 전해질 용액에서 중합한 폴리피롤 박막을 피막한 전극을 작용전극으로 사용하여  $NaClO_4$  전해질용액에서 전위주사한 결과, 전위주사에 따라 폴리피롤 막속에 도핑되어 있던 이온크기가 작은 음이온들이 이온 크기가 상대적으로 큰  $ClO_4^-$  이온으로 치환되어져 공진저항이 증가함을 알 수 있었다. 이는 결국 이온 치환에 따라 폴리피롤 박막이 팽윤되어지고 있음을 의미한다.

그러나  $DS^-$  이온의 경우,  $DS^-$  이온이 폴리피롤 고분자 매트릭스에 강하게 고정되어져 전위주사에도 불구하고  $DS^-$  이온의 디도핑 현상이 없어 박막이 더욱 치밀해짐을 알 수 있었다.

## 감 사

본 실험에 관한 장치와 QCA를 제공하고 많은 기술적 자문을 주신 Seiko 전자 기술본부 여러분께 감사를 드리며, 본 연구비의 일부는 '97 학술진흥재단 학제간연구비로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Chang, S.-M., Kim, Y. H. and Muramatsu, H.: *Chemical Industry and Technology*, **14**(5), 457(1996).
2. Michael, E. G. L.: "Electroactive Polymer Electrochemistry", ed. E. G. L. Michael, Part 1, Plenum Press, New York, p. 3(1994).
3. Sauerbrey, G.: *Z. Physik*, **155**, 206(1959).
4. Kanazawa, K. K. and Gordon II, J. G.: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99 (1985).
5. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).
6. King, W. H.: *Anal. Chem.*, **36**, 1735(1964).
7. Hlavay, J. and Guibault, G. G.: *Anal. Chem.*, **36**, 1735(1964).
8. Nomura, T. and Nagamune, T.: *Anal. Chim. Acta*, **131**, 97(1981).
9. Shons, H., Dorman, F. and Najarian, J.: *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 565(1972).
10. Muramatsu, H., Dick, J. M., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
11. Itaya, K., Ataka, T. and Toshima, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767(1982).
12. Chang, S.-M. and Muramatsu, H.: *Biological Engineering News*, **2**(1), 60(1995).
13. Grabbe, E. S., Buck, R. P. and Melroy, O. R.: *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
14. Bruckenstein, S. and Shay, M.: *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 73 (1985).
15. Jones, J. L. and Mjeure, J. P.: *Anal. Chem.*, **41**, 484(1969).
16. Muramatsu, H., Suda, M., Ataka, T., Seki, A., Tamiya, E. and Karube, I.: *Sensor and Actuators*, **A21-23**, 362(1990).

17. Ye, X., Muramatsu, H., Kimura, K., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 279(1991).
18. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta*, **251**, 135(1991).
19. Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311(1992).
20. Chang, S.-M., Kim, J.-M. and Chang, Y.-K.: *J. of the Korean Sensors Society*, **5**(4), 71(1996).
21. Muramatsu, H. and Kimura, K.: *Anal. Chem.*, **64**, 2502(1992).
22. Peres, R. C. D. and De Paoli, Marco-A.: *Synthetic Metals*, **48**, 259(1992).
23. Wernet, W., Takeshita, K. and Oyama, N.: *J. Electrochemical Society*, **141**(8), 2004(1994).