

전해중합법을 이용한 폴리피롤 전극의 제조와 특성에 관한 연구

김광천 · 박종호 · 임재홍 · 한학수 · 조영일[†]

연세대학교 화학공학과
(1998년 1월 10일 접수, 1998년 3월 30일 채택)

A Study on the Characteristics of Polypyrrole Electrodes Prepared by Electrochemical Polymerization Method

Kwang-chun Kim, Jong-ho Park, Jae-hong Im, Hak-soo Han and Yung-Il Joe[†]

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 10 January 1998; accepted 30 March 1998)

요 약

본 연구에서는 정전위 전해중합법으로 분자량이 다른 전해질 음이온이 함유된 폴리피롤 전극을 전기량에 따라 제조하였으며, CV 및 교류 임피던스법을 이용한 전기화학적 분석 및 형태학적 분석을 통해 제조된 전극의 특성을 고찰하였다. 제조된 전극을 전기화학적으로 분석한 결과 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극은 음이온의 도핑·탈도핑이, PPy/PVS^- 전극은 양이온의 탈도핑·도핑이 일어나고 있음을 알았다. 전기량이 증가할수록 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극과 PPy/PVS^- 전극의 전하전달저항은 감소하였고, 이중층 용량은 증가하였다. 전기량 증가에 따라 전극 표면적은 증가하였으며, 전기량에 따른 형태학적 변화가 PPy/PVS^- 전극보다 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극의 전기이중층 용량의 변화에 큰 영향을 끼치는 인자임을 알 수 있었다.

Abstract—In this study, the p-type $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ and polyanion-doped PPy/PVS^- polymer electrodes were prepared at various polymerization electric charges by incorporating electrolyte anions of different molecular weight during potential step polymerization. The surfaces of the prepared electrodes were inspected by SEM and their electrochemical properties were investigated with CV and ac impedance method. The results suggested that anion was mobile ion for $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ electrode and cation for PPy/PVS^- electrode during redox reaction. As polymerization electric charges increased, the charge transfer resistances were decreased and the electric double layer capacitances were increased in the both electrodes. The surface areas of both electrode increased as polymerization electric charges increased. Especially, the morphological exchange of surface may be more important effect in the electric double layer capacitance for $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ electrode than for PPy/PVS^- electrode.

Key words: Polypyrrole, Polymerization Electric Charges, CV, Ac Impedance, Redox Reaction, Charge Transfer Resistance, Electric Double Layer Capacitance

1. 서 론

절연체로서의 응용에만 한정되어 왔던 기존의 고분자 물질들과 달리 전도성 고분자는, 가볍고 저렴하며 가공성이 좋은 물성과 더불어 도핑 물질에 의해 전도도를 쉽게 조절할 수 있는 장점들이 있어 기존의 전도성 재료를 대체할 수 있는 잠재력을 가지고 있다[1-3].

전형적인 π 전자 공역계 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌 막이 전해과정에 의해 이온의 도핑·탈도핑이 용이하게 이루어진다고 가장 먼저 알려졌다. 그러나 대부분의 전도성 고분자는 불용성이어서 가공이 어렵고 열이나 주위의 환경에 불안정한 단점이 있다. 그에 비하여 폴리피롤 막은 피롤을 함유한 용액으로부터 전해중합에 의해 전극표면에 쉽게 합성될 수 있고, 높은 전기 전도도, 화학적 및 열적 안정성이 크기 때문에 최근 새로운 유기 박막 재료로서 주목되

고 있다. 또한 특별한 음이온, 공중합체, 유도체 등의 도입 및 합성전위, 전기량 등의 전해중합 조건 변화에 따라 막의 morphology 및 물리적, 전기적인 특성을 쉽게 제어할 수 있다[3, 4].

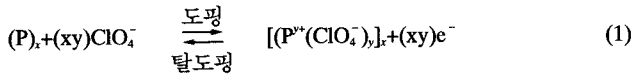
폴리피롤의 응용분야로는 전해 콘덴서, 전도성 고분자와 무기금속, 혹은 무기반도체, 다른 종류의 전도성 고분자와의 각종 접합체, 또는 동일 종류간의 p형, n형 전도성 고분자의 접합으로 각종 전자소자로서의 이용이 가능하고, 정류작용 및 트랜지스터 작용을 하는 물질, FET 특성을 갖는 여러 가지 소자가 제작되고 있는 등 응용분야가 넓은 물질이다. 도핑 물질에 의한 화학포텐셜 변화를 응용해서 이차전지에 이용한다면 경량, 대용량, 고에너지밀도, 고출력의 이차전지 제작도 가능하다[5-8].

전도성 고분자가 전지의 전극 물질로서 응용되는 것은 산화·환원(도핑·탈도핑) 과정이 가역적으로 나타나기 때문에 충·방전 이차전지에서 전극으로 사용될 수 있다. 원리적으로 전도성 고분자는 음극과 양극, 모두에서 쓰일 수 있으나 대부분의 전지 응용에서는 양

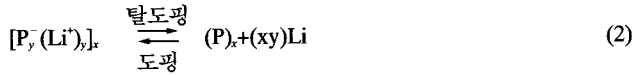
[†]E-mail: biorxn@bubble.yonsei.ac.kr

극 재료로서 쓰이고 있다[3, 9].

폴리피롤 전극은, 중합 과정 동안 결합된 도판트의 물리적 크기에 의존하여 음이온 또는 양이온 도핑·탈도핑 성질을 나타내며, p형 도핑의 전도성 고분자(P)의 산화·환원과정은 전해질을 LiClO_4 로 사용하였을 때 다음과 같은 (1) 식의 산화·환원 반응으로 진행된다.



n형 도핑의 폴리머의 경우 (2) 식의



이다. 그러나 이 n형 폴리머 전극과 같은 반응은 가역성 및 안정성이 나빠져 한정한 전도성 고분자에서 일어나는 단점이 있다.

Polyanion(PA^-)을 전해중합 과정동안 전도성 고분자(P)에 도핑하면 음이온의 도핑·탈도핑은 다음과 같이 (3) 식으로 변화한다.



이처럼 PA^- 의 도입은 n형 고분자전극과 같은 반응으로 양이온의 도핑·탈도핑이 관찰되어 이차전지의 전해액을 소량 사용하는 이점과 작은 농도의 전해질을 사용하여 전극의 분극현상을 줄일 수 있는 장점을 가지게 된다.

본 논문에서는 도판트 이온의 크기를 달리하여 p형 고분자 및 polyanion 도핑을 통해 n형 특성을 갖는 전도성 고분자를 합성전기량을 변화시켜 전해중합법으로 제조하고, 제조된 전극의 전기화학적 특성 변화와 산화·환원과정에서의 도핑·탈도핑 특성을 CV(cyclic voltammetry)와 교류 임피던스법을 통하여 해석하고자 한다. 또한 SEM(scanning electron microscopy)을 통하여 합성전기량에 따른 형태학적 특성변화를 알아보고, EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy)를 통하여 고분자 음이온의 탈도핑 유무를 확인하고자 한다.

2 실험 및 방법

2-1. 실험물질

본 실험에 사용한 pyrrole monomer(MW=67.09, Acros Co.)는 정제 없이 사용하였다. 중합에 사용한 용액은 0.2 mol/L pyrrole과 전해질로 0.1 mol/L LiClO_4 (MW=106.39, ACROS Co.)를, 0.05 mol/L(polymer unit 기준) poly(vinylsulfonic acid) sodium salt(PVSA, 평균 MW=4000-6000, Aldrich Co.)를 각각 사용한 수용상이었다. 지지체인 백금판 위에 각각의 전해질로 만들어진 폴리피롤 전극의 명칭을 이후에는 도판트로 사용된 음이온을 기준으로 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 와 PPy/PVS^- 전극으로 하기로 한다. 물은 14 MΩ·cm(Elgastat UHQ)의 비저항을 갖는 증류수를 이용하였다. CV와 임피던스 측정을 위해서 전해질 용액으로 0.1 mol/L LiClO_4 와 용매는 acetonitrile을 사용하였다.

2-2. 폴리피롤 전극의 제조

전해중합은 정전위 산화 중합법을 사용하였다. 합성전위 범위를 결정하기 위하여 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극은 0.2 mol/L pyrrole과 0.1 mol/L LiClO_4 수용상에서, PPy/PVS^- 전극은 0.05 mol/L PVSA(polymer unit 기준) 수용상에서 10 mV/s의 주사속도로 전위 변화에 따른 전류응답을 측정하여 합성전위를 결정하였다. $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극은 0.7 V, PPy/PVS^- 전극은 0.65 V에서 전류응답이 시작되므로 합성전위는 이 전위보다 높고 물이 분해되지 않는 전위인 0.8 V를 합성전위로 결정하였다. 합성전기량은 시간에 따른 전류응답을 X-Y recorder(Yokogawa

3025)에 기록하여 계산하였으며, 계산 오차는 5 % 내외였고, 합성전위에 대하여 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극은 1, 2, 4 C/cm²으로 PPy/PVS^- 전극은 0.5, 1, 2 C/cm²으로 변화시켰다.

작용전극으로는 백금판(1 cm²)을 사용하였고, 대극극으로 한 면만이 노출되도록 하였다. 대극극으로는 백금판(3×3 cm²)을 사용하여 작용전극과 3 cm 간격으로 고정시켰으며, 참조전극은 상용 포화카로멜 전극(SCE, TOA electronics Ltd.)을 사용하였다. 전해셀은 2 전극실로 제작하여, 전해중합 실험은 potentiostat(Wenking PGS81)로 설정 전위를 조절하였다. 작용전극과 참조전극 사이에는 용액저항을 최소화하기 위해 Luggin capillary를 사용하였다. 작용전극과 대극은 초음파 세척기로 10분 동안 세정한 후, 0.1 μm의 산화알루미늄 페이퍼에 연마하여 사용하였다. 작용전극에 합성된 폴리피롤 전극은 증류수로 세척하여, 진공 건조기에서 80 °C 온도에서 2시간 동안 건조시킨 뒤 acetonitrile로 세척하여 사용하였다.

2-3. 폴리피롤 전극의 특성 분석

이온의 도핑·탈도핑 과정을 확인하기 위하여 0.1 mol/L LiClO_4 /acetonitrile을 전해액으로서 사용하여, 합성전기량 변화에 따라 제작된 폴리피롤 전극의 CV를 측정하였다. 각각의 합성전기량 변화에 따라 제작된 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극과 PPy/PVS^- 전극의 도핑·탈도핑(산화·환원) 과정의 특성을 파악하기 위하여 주사 속도를 확산과정이 충분히 일어나는 2-20 mV/s 범위에서 변화시켜 CV를 측정하였다. 산화과정과 환원과정으로의 주사는 각각 전류응답이 0이 된 후 실시하였다[10].

합성된 폴리피롤 전극 각각의 CV 측정용 셀은 3 전극실로 제작하였다. 대극실과 작용전극실 사이에는 glass frit로 반응물이 혼합되는 것을 방지하였으며, 작용전극과 참조전극 사이에는 용액저항을 최소화하기 위해 Luggin capillary를 사용하여 제작되었다. 작용전극은 합성된 각각의 폴리피롤 전극을, 대극은 백금 코일(24 cm²)을 사용하였다.

임피던스 측정은 합성전기량 변화에 따라 제작된 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 전극과 PPy/PVS^- 전극에 대하여 0.1 mol/L LiClO_4 /acetonitrile 전해액을 이용하여 3 전극실에서 행하였다. 전하전달저항(R_{ct})과 전기이중층 용량(C_{dl}), 용액저항(R_s) 측정은 각각의 전극에 대하여 설정전위를 0.0 V로 하여 실험하였다. 임피던스 측정 실험은 potentiostat(EG&G model 273A)로 설정전위를 조절하였고, lock-in amplifier(EG&G Model 5210)를 사용하여 주파수영역 0.01 Hz-30 kHz, 교류신호 ±5 mV를 인가하여 실험하였다.

또한 형태학적 분석을 위해 SEM(JEOL JSM-54LV)을, 도판트의 정성적인 확인을 위해 EDS(JSM 6400)를 사용하여 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 합성전기량에 따른 전극의 산화·환원 특성

Fig. 1은 전기량을 변화시켜 0.8 V에서 합성된 $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 와 PPy/PVS^- 전극을 10 mV/s의 주사속도로 나타낸 대표적인 CV이다. -1.0 V에서 1.2 V로 주사될 때 산화 과정이 일어나며, 반대로 주사될 때 환원과정이 일어난다. $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ 와 PPy/PVS^- 전극은 각각 0.2 V와 0.8 V 주위에서 산화피크를 나타내었고, -0.2 V와 -0.4 V 주위에서 환원피크를 보였다. 도판트의 종류와 크기에 따라 피크전위와 피크전류가 다르게 나타나는 것을 볼 때 전극의 특성에 도판트의 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

도판트의 종류에 관계없이 전기량이 증가할수록 전류응답이 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 전기량이 많아질수록 redox 과정에 참여하는 활성점의 수가 증가하게 되어 전극의 전하 용량이 커지고, 전극 표면적이 증가하기 때문이다.

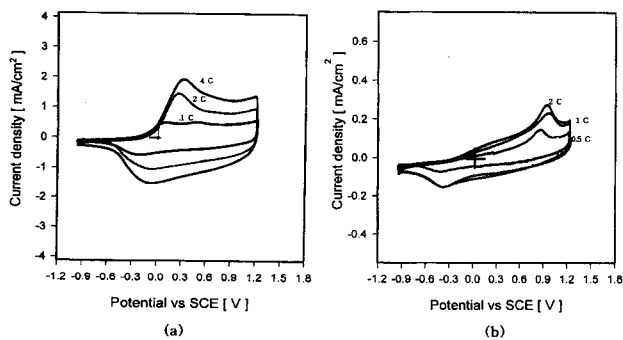


Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a) PPy/ClO₄⁻ and (b) PPy/PVS⁻ electrodes prepared at 0.8 V with various polymerization electric charges at 10 mV/s in 0.1 mol/L LiClO₄/acetonitrile.

Fig. 2는 PPy/ClO₄⁻와 PPy/PVS⁻ 전극에 대하여 합성전기량 변화에 따른 피크전류(i_p)와 주사속도(v)의 관계를 나타낸 것이다. 주사는 확산 과정이 충분히 일어나는 2-20 mV/s 범위에서 행하였으며, 각각의 주사속도에서 피크전류를 계산하였다. 전하전달 과정은 전극 두께에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 확산율속 평가는 $\ln(i_p)$ 와 $\ln(v)$ 사이의 기울기(X)로부터 계산되었다. X 값은 폴리피롤 matrix에서 전해질 이온의 이동도를 반영한다. $X=1$ 과 $X=0.5$ 는 각각 전하이동율속과 확산율속에 해당한다[9, 11].

Fig. 2에서 전기량이 증가할수록 전극 두께가 커지며 X 값은 감소하는 것을 알 수 있었다. 전기량이 증가하면 전극반응에서 전하전달저항이 감소하는데 이것은 전극 표면적이 증가하였기 때문이다. 즉 일정한 두께에서 포함된 전하가 일정하다고 한다면 표면적이 증가할수록 전극반응에 참여할 수 있는 활성점이 많아져 전하전달 저항은 적어지며 막의 확산이 윤택이 되는 것을 알 수 있다. 또한 도펀트의 크기가 작으면 전극반응이 전기량에 따른 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

산화피크전류와 환원피크전류를 비교하였을 때, PPy/ClO₄⁻ 전극은 산화과정이 환원과정에 비하여 합성전기량의 전체 변화 범위에 걸쳐서 전하이동율속에 더 가까움을 알 수 있었다. 이것은 산화과정에서 고분자 matrix로 이온의 침투가 일어나고 있음을 나타내는 것이다.

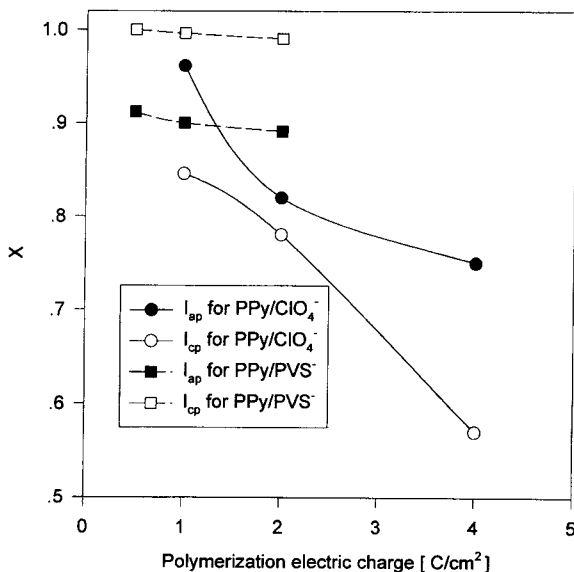


Fig. 2. Correlation between X (power in i_p vs v) and polymerization electric charges of PPy/ClO₄⁻ and PPy/PVS⁻.

(●, ■) Anodic peak current and (○, □) cathodic peak current.

PPy/ClO₄⁻ 전극과는 반대로 PPy/PVS⁻ 전극은 환원과정이 산화과정에 비하여 전하이동율속에 더 근접하였다. 이 결과로부터 환원과정에 전해질용액의 이온이 고분자 matrix로 침투하고 있다고 간접적으로 확인할 수 있다.

이것은 서론에서 설명한 것과 같이 PPy/ClO₄⁻ 전극의 산화·환원 과정에서는 전해질용액의 ClO₄⁻ 음이온의 도핑·탈도핑과정이 일어나고, PPy/PVS⁻ 전극의 산화·환원과정에서는 전해질 용액의 Li⁺ 양이온의 탈도핑·도핑과정이 일어나는 사실을 뒷받침하는 것이다. 이러한 결과는 이후의 EDS 분석에서 알 수 있는 것처럼 PPy/PVS⁻ 전극의 산화·환원과정에 걸쳐서 숯폰기가 손실되지 않는 결과와 일치하고 있다.

3-2. 합성전기량에 따른 전하전달저항 및 이중층 용량 변화

임피던스 측정법은 전기화학적 cell에 일정한 직류 전류위에 작은 교류전원을 중복지킴으로써 생기는 전류를 측정하여 계산하는데, 주어진 교류전원의 cell에서 같은 진폭과 위상각을 가지고 전류가 흐르는 저항과 축전기의 등가회로에 의한 성분으로 표시할 수 있다. 임피던스 측정 결과는 복소 임피던스를 복소 평면상에 그린 Cole-Cole plot을 주로 이용한다. 결과 해석은 전극과 용액 계면의 모델을 전기회로 모델로 표시한 등가회로를 이용할 수 있다. Fig. 3에 일반적인 Randles 등가회로와 이 임피던스 응답의 Cole-Cole plot 거동을 나타내었다. Cole-Cole plot은 복소 평면의 4사분면에 나타낸다. 고주파수 쪽에는 R_s 와 C_{dl} 의 병렬회로에 해당하는 반원이 나타나고, 이 직경은 R_{ct} 에 해당된다. 전하 이동저항 R_{ct} 는 반응이 쉬운가를 나타내는 속도론적인 변수이고, R_{ct} 의 값이 작으면 전하이동 반응의 과전압이 작은 것을 나타낸다[5, 10, 12-15].

합성전기량 변화에 따라 PPy/ClO₄⁻와 PPy/PVS⁻ 전극의 전하전달 저항과 이중층 용량 변화를 교류 임피던스법에 의하여 측정하였다.

Fig. 4에 각각의 전극의 설정전위에 따른 대표적인 Cole-Cole plot을 나타내었다. 두 전극 모두 이상적인 Randles 등가회로에 유사한

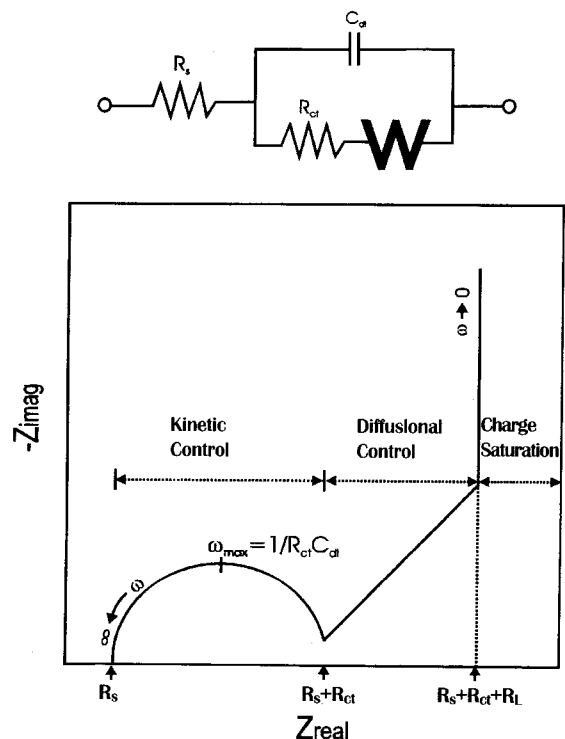


Fig. 3. The Randles equivalent circuit for the ac response of an electrochemical system and the schematic Cole-Cole plot of the system.

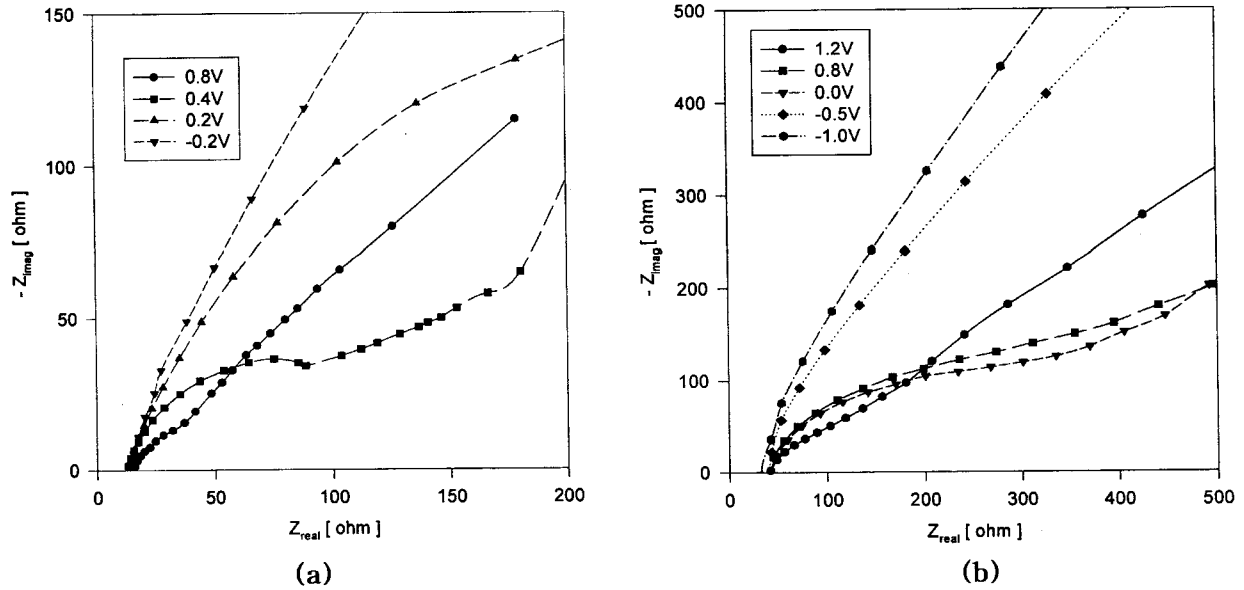


Fig. 4. Cole-Cole plots of (a) PPy/ClO₄⁻ and (b) PPy/PVS⁻ at various applied potentials.

거동을 보이는데, 산화과정이 진행됨에 따라 전하전달저항이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 5와 6은 PPy/ClO₄⁻와 PPy/PVS⁻의 전기량 변화에 따른 설정전위 0.0 V에서의 Cole-Cole plot이다. 두 전극 모두에서 합성전기량이 작을수록 전하전달저항이 커지는 것을 볼 수 있으며 용액저항의 값은 일정하게 되는 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 8에 전하전달저항(R_{ct})과 전극·용액 계면의 이중층 용량(C_{dl})을 합성전기량 변화에 대하여 도시하였다. 이것은 CV의 결과와 마찬가지로 전기량이 증가함에 따라 전극에서의 redox 활성점의 증가와 전극 표면적의 증가로 인한 것이라 생각된다. 이중층 용량은, PPy/ClO₄⁻ 전극은 전기량이 커지면서 1.94×10^{-6} F에서 1.07×10^{-3} F으로 증가하였고, PPy/PVS⁻ 전극은 전기량 증가와 함께 2.64×10^{-6}

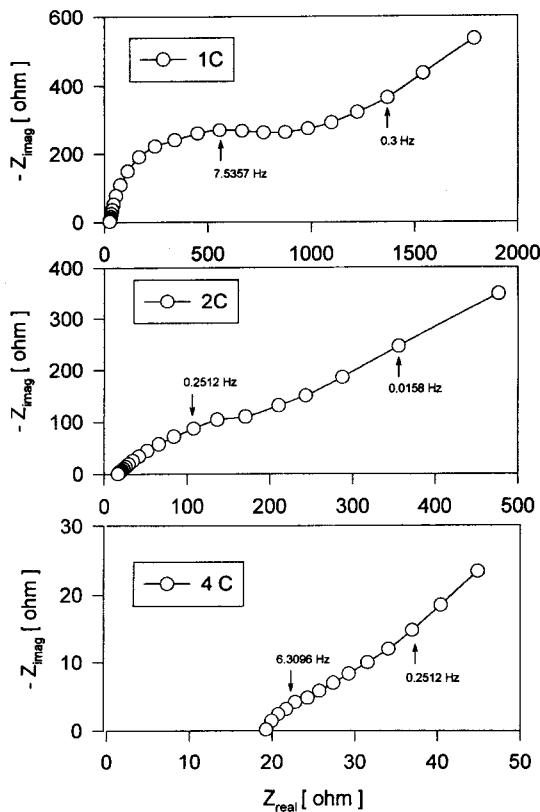


Fig. 5. Cole-Cole plots of PPy/ClO₄⁻ electropolymerized with various electric charges of 1 C, 2 C and 4 C at 0.8 V of polymerization potential.

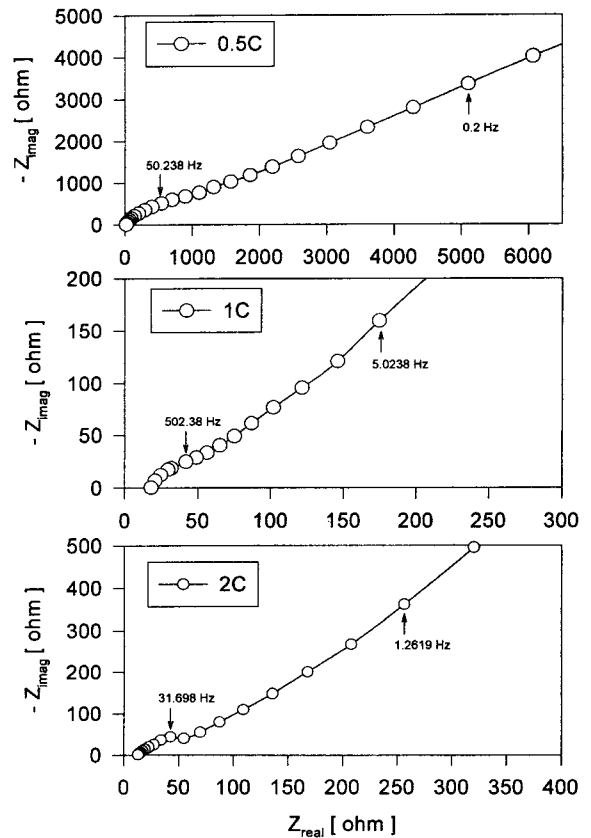


Fig. 6. Cole-Cole plots of PPy/PVS⁻ electropolymerized with various electric charges of 0.5 C, 1 C and 2 C at 0.8 V of polymerization potential.

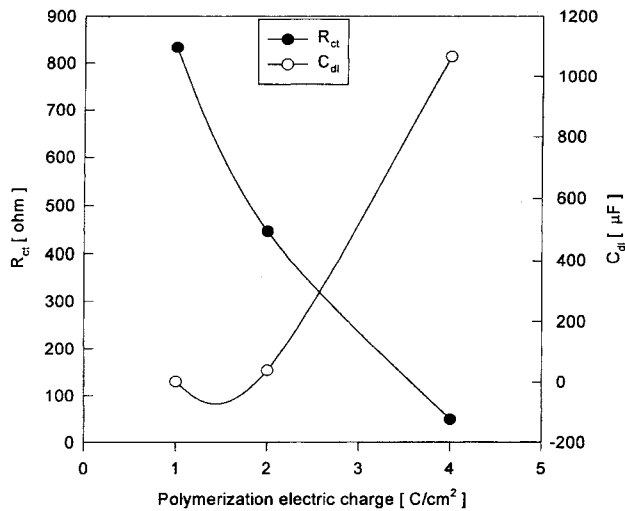


Fig. 7. Correlation of charge transfer resistance(R_{ct}) and double layer capacitance(C_{dl}) for PPy/ClO₄⁻ to polymerization electric charges.

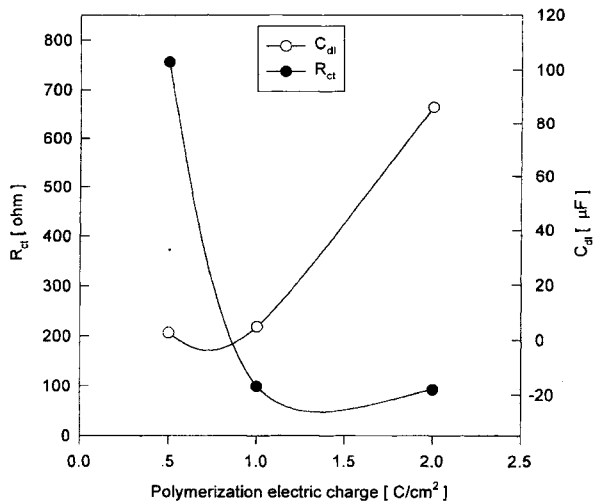


Fig. 8. Correlation of charge transfer resistance(R_{ct}) and double layer capacitance(C_{dl}) for PPy/PVS⁻ to polymerization electric charges.

F에서 8.60×10^{-5} F으로 증가하였다. 특히 PPy/ClO₄⁻ 전극의 경우는 합성전기량 변화에 대하여 이중층 용량의 증가가 크게 나타났다. 이것은 전극의 표면적과 연관되며 형태학적 분석결과, 도판트가 작을 수록 전기량의 변화가 클수록 이중층 용량이 커지는 결과를 얻었다.

용액저항(R_s)은 주로 전해질 용액의 영향을 받는데, Fig. 9에 나타난 것처럼 주파수 변화에 무관하게 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

3-3. 합성전기량에 따른 전극의 형태학적 특성

합성전기량 변화에 따른 PPy/ClO₄⁻ 전극의 형태학적 관찰을 Fig. 10에 나타내었다. 0.8 V에서 합성된 PPy/ClO₄⁻는 일정한 전기량까지는 포상형으로 합성되며 그 이후에는 원주형으로 배향성을 가지고 자라나는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 계면활성제를 도판트로 하여 폴리피롤 전극을 합성한 결과와 잘 일치하고 있다[16]. 즉 이중층 영역에서 친수성·소수성의 상호작용과 함께 중합속도의 증가는 수직방향으로 배향성을 이루며 중합 과정에 따라 원주형 구조를 형성하는 것을 알 수 있다. 원주형 형태를 갖는 폴리피롤이 합성됨에 따라 유효표면적이 증가함을 알 수 있다. 전기량이 증가할수록 유효표면적이 증가함에 따라 CV의 산화·환원 전류는 증가하며, 전하전달저항이 작아

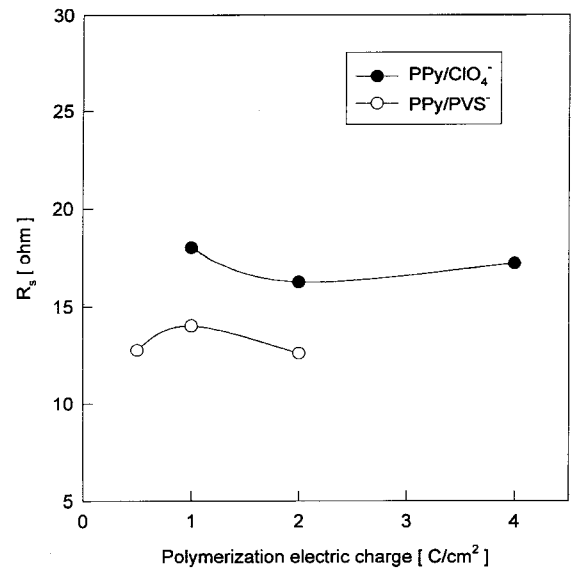


Fig. 9. Correlation of solution resistance(R_s) for PPy/ClO₄⁻ and PPy/PVS⁻ to electric charges.

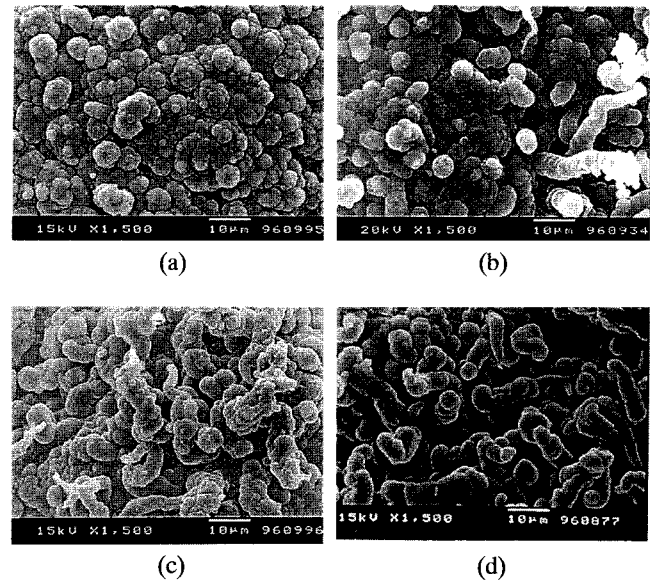


Fig. 10. SEM of the surface of PPy/ClO₄⁻ electrode electropolymerized at 0.8 V of polymerization potential to polymerization electric charges of (a) 1 C (b) 2 C (c) 3 C and (d) 4 C.

지며 이중층 용량이 커지는 특성을 임피던스 측정에서 확인할 수 있었다.

PPy/PVS⁻ 전극의 형태학적 특성 변화를 Fig. 11에 나타내었다. PPy/ClO₄⁻ 전극에서 보인 경향과 같이 합성전기량이 커질수록 표면적이 커지는 것으로 보이나, PPy/ClO₄⁻ 전극과 비교할 때 grain의 크기가 더 작게 보이며 표면의 모양이 더 매끄러워 보였다. Fig. 11에 나타난 것처럼 합성전기량이 증가함에 따라 포상형의 표면이 더 부풀어 올랐으며 표면적이 증가한 것으로 보인다. 그러나 PPy/ClO₄⁻ 전극에 비하여 치밀하게 보이며 유효표면적의 변화는 크지 않아 보인다. 이것은 앞에서 임피던스 측정 결과에서 보인 합성전기량에 따른 이중층 용량값의 변화가 PPy/ClO₄⁻에 비해 크지 않았던 결과와 일치한다.

3-4. EDS에 의한 분석

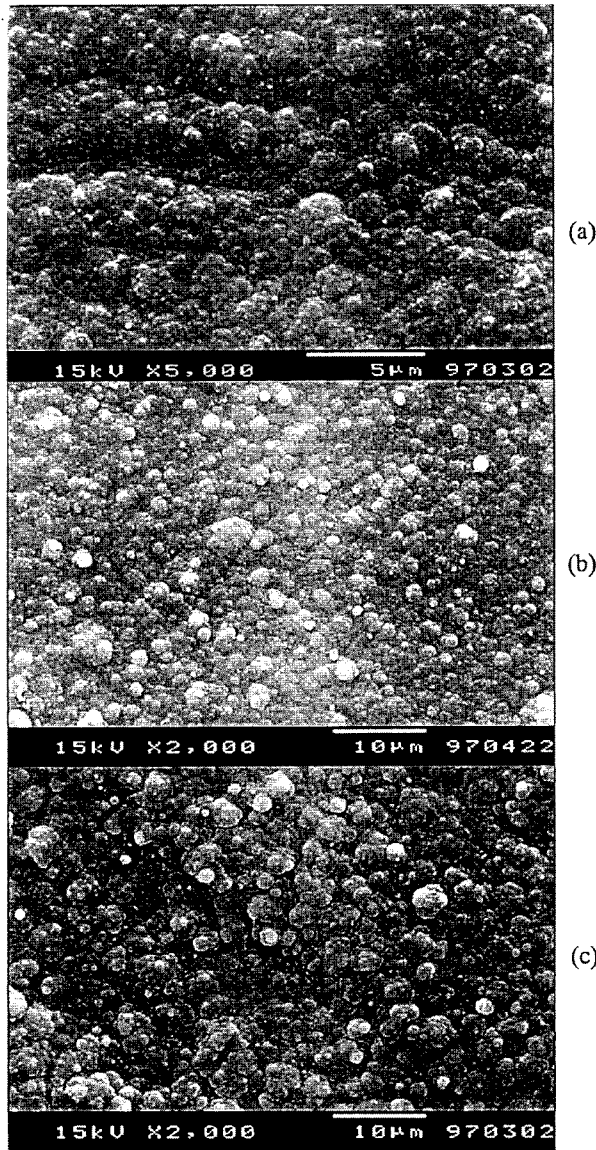


Fig. 11. SEM of the surface of PPy/PVS⁻ electrode electropolymerized at 0.9 V of polymerization potential to polymerization electric charges of (a) 1 C (b) 2 C and (c) 4 C.

Polyanion을 도판트로 사용할 경우에 전극반응에 참여하는 이온이 양이온임을 확인하기 위하여 EDS로 황을 정성적으로 분석하였다. Fig. 12는 도판트로 PVSA를 사용하여 제작한 PPy/PVS⁻ 전극의 표면을 EDS로 정성적으로 분석한 결과이다. 전극 제조 후와 산화, 환원과정을 거친 후의 전극을 EDS로 측정된 결과, 3가지 전극에서 황 분자가 존재함을 알 수 있었다. 이것은 PVS의 분자량(4000-6000 MW)이 아주 커서 산화·환원과정에서 폴리피롤 matrix로부터 PVS⁻이온이 떨어져 나오지 않음을 나타내는 것이다. 따라서 산화·환원 과정에서 나타나는 전류응답은 양이온의 도핑·탈도핑 과정에 의한 것으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

전해중합법에 의해 전기량에 따라 제작된 PPy/CIO₄⁻ 전극과 PPy/PVS⁻ 전극의 전기화학적, 형태학적 분석에 의해 다음의 결과를 얻었다.

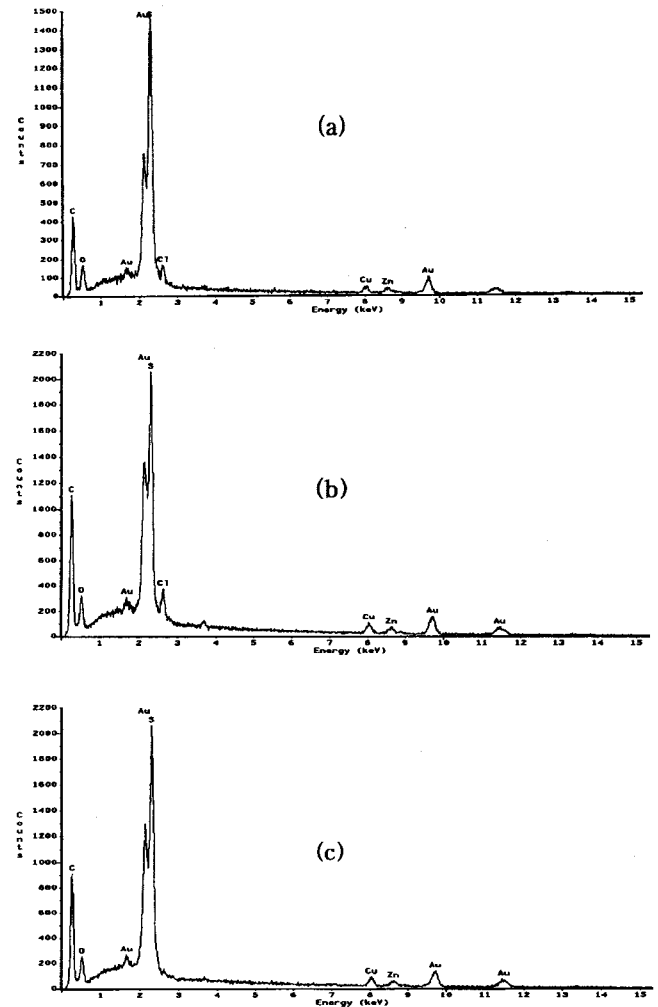


Fig. 12. EDS analysis of PPy/PVS⁻ electrodes after (a) electropolymerization (b) oxidation process and (c) reduction process.

(1) 전하이동율속과정은 CV에 의하여 검토한 결과, PPy/CIO₄⁻ 전극은 산화과정이 율속이었으며, PPY/PVS⁻ 전극은 환원과정이 율속이었다. 산화·환원과정에서 PPy/CIO₄⁻ 전극은 음이온의 도핑·탈도핑이 일어나고 PPY/PVS⁻ 전극 산화·환원 반응은 양이온의 탈도핑·도핑이 일어나고 있음을 확인하였다.

(2) 합성전기량에 따라 PPy/CIO₄⁻ 전극과 PPy/PVS⁻ 전극의 전하 전달저항은, 감소하였고, 전기이중층 용량은 증가하였다. 용액저항은 두 전극에서 10-20 Ω 정도 내외로 거의 변화가 없었다.

(3) 형태학적 분석 결과 합성전기량 증가에 따라 전극 표면적이 증가하였고, 전하전달저항이 작아졌으며, 도판트 이온이 작은 PPy/CIO₄⁻ 전극 이중층 용량의 큰 변화는 전극의 형태학적 변화에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1997년도 "연세대학교 학술연구비"에 의하여 수행된 결과로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yuji, Y., Hiroshi, S. and Tetsuya, O.: *The Chem. Soc. of Jpn.*, 1331

- (1985).
2. Mackay, R. A. and Texter, J.: "Electrochemistry in Colloids and Dispersions", VCH, New York, 225(1995).
3. Tsutomu, M., Hidehara, D. and Takahiro, K.: *The Chem. Soc. of Jpn.*, 1(1990).
4. Kroschwitz, J. I.: "Electrical and Electronic Properties of Polymer", John Wiley & Sons, New York, 56(1988).
5. Tetsuya, O. and Shoji, M.: *DENKI KAGAKU*, **58**(5), 369(1992).
6. Tonakzu, I., Hideo, T., Mamoru, F., Reiko, N., Hajime, T., Kenichi, H. and Takeo, S.: *J. of Phys. Chem.*, **95**, 5215(1991).
7. Heo, G., Lee, D. H. and Kim, K. H.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **54**, 849(1994).
8. Takesi, H.: Koseinou Denchino Saisinn Mannual, Soudougishutu Center, Tokyo.
9. Tetsuya, O.: *DENKI KAGAKU*, **58**(3), 218(1990).
10. Tetsuya, O., Katsuhiko, N. and Satoshi, O.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(9), 2096(1987).
11. Takeo, S., Akira, O. and Kenichi, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2885(1988).
12. Shou, H.: Denikagakusokuteihou(I, II), Gihoudou Co., Tokyo, 209(1988).
13. Bull, R. A., Fan, F. F. and Bard, A. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **129**(52), 1009(1982).
14. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 316(1984).
15. Lee, S. J., Choi, K. H., Lee, T. H., Cho, W. I., Rho, Y. W. and Kho, Y. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 188(1996).
16. Katsuhiko, N., Yasushi, O., Michiko, M. and Sadako, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 417(1995).