

폴리피롤/음이온계면활성제 필름의 전기화학적 반응 규명

송민규·여인형*·김홍두**·이희우†

서강대학교 화학공학과, *동국대학교 화학과, **경희대학교 화학과

(1995년 6월 21일 접수)

Electrochemical Redox Reactions in PPy/Anionic Surfactant Films

Min-Kyu Song, In-Hyeong Yeo*, Hongdoo Kim**, and Hee-Woo Rhee†

Dept. of Chemical Engineering, Sogang University,
1-1 Shinsoo-Dong, Mapo-Ku, Seoul 121-742, Korea

*Dept. of Chemistry, Dongguk University,
3-26 Phil-Dong, Jung-Ku, Seoul 100-715, Korea

**Dept. of Chemistry, Kyunghee University,
1 Seochun-Ri, Kiheung-Up, Yongin-Kun, Keongki-Do 449-701, Korea
(Received June 21, 1995)

요약 : 계면활성제인 lithium dodecylsulfate (LiDS)를 전해질로 사용하여 수용액 중에서 전기화학적으로 중합한 폴리피롤(PPy/LiDS) 막막의 산화·환원반응 특성을 무기염(LiClO₄)을 전해질로 사용하여 중합한 폴리피롤(PPy/LiClO₄)과 비교·조사하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry)의 결과, 산화·환원반응중에 PPy/LiClO₄에서는 ClO₄⁻가 고분자 내·외로 이동하는 반면에 PPy/LiDS에서는 Li⁺의 이동이 주로 발생하며, PPy/LiDS는 PPy/LiClO₄보다 전기적 활성 및 가역성과 안정성이 우수하였다. 특히, 장기안정성의 평가에는 산화·환원반응에 따른 화학적인 활성 저하 뿐만 아니라 전도성 고분자의 질량 감소와 같은 물리적인 변화도 고려되어야 함이 atomic force microscope (AFM)로 조사된 표면 모폴로지 분석을 통하여 확인되었다. 한편, 전위순환중합중의 PPy/LiDS에서는 -0.37 V에서 Li⁺의 이동과는 다른 환원피이크가 발생하였으며, 이 피이크는 정전류하에서 중합된 PPy/LiDS의 경우에는 -0.25 V로 약간 이동하였다. 이 피이크의 원인을 규명하기 위하여 전기화학 수정미세저울(electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)을 사용하여 산화·환원반응중의 PPy의 전체 질량변화를 조사한 결과, PPy/LiDS는 -0.3~0.5 V 구간에서 산화방향주사시 질량의 증가가 발생하고 환원방향주사시 질량의 감소가 발생하여 전위순환중의 작은 환원피이크는 DS⁻의 이동에 의한 것임을 확인하였다. PPy/LiClO₄ 필름의 경우에도 formal potential 이하에서 나타나는 질량의 증감은 Li⁺에 의한 것으로 판단된다. 따라서, 수용액에서의 PPy의 산화·환원반응에는 양이온과 도판트가 모두 관여하며, 각 이온이 전류크기에 미치는 정도는 주사속도 및 이온의 이동도에 따라 다르게 나타나는 것으로 생각된다.

Abstract : The electrochemical redox behavior of anionic surfactant (LiDS)-doped polypyrrole (PPy/LiDS) was compared with that of inorganic anion (LiClO₄)-doped polypyrrole (PPy/LiClO₄). Cyclic voltammetry showed that ClO₄⁻ moved through the polymer matrix during redox process to balance the charge of polymer in PPy/LiClO₄ while Li⁺ acted as a main charge compensator for PPy/LiDS. It also showed that PPy/LiDS had better electroactivity, reversibility and stability in the aqueous solution than

PPy/LiClO₄. AFM surface morphology indicated that the loss of electrochemical activity with scan numbers was associated with the physical changes such as mass reduction of the polymer in addition to chemical changes. On the other hand, PPy/LiDS had another small cathodic peak at -0.37 V during potentiodynamic polymerization which was shifted to -0.25 V in PPy/LiDS prepared under galvanostatic condition (50 mC/cm²). Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) experiment confirmed that the additional redox peaks were associated with the movement of DS⁻. It also showed mass changes of PPy/LiClO₄ below the formal potential, which indicated the involvement of Li⁺ in the redox reactions. Therefore, both Li⁺ and anion dopant were involved in redox reactions but their contribution to CV peak was dependent on the scan rate and ion mobility.

Keywords : polypyrrole, anionic surfactant, CV, AFM, EQCM.

서 론

복소환계 전도성 고분자는 제어된 조건하에서 인가하는 전위를 바꿈에 따라 도핑(산화)과 탈도핑(환원)을 반복적으로 행할 수 있으며, 이러한 본질적인 산화·환원반응은 전자전달 반응과 도판트 고분자 내·외로 이동하는 확산과정을 통하여 이루어진다. 산화·환원반응의 안정성과 가역성은 전도성 고분자를 중합할 때 사용하는 전해질 또는 도판트에 의해 많은 영향을 받게 된다.¹⁻² 따라서 무기 음이온 또는 poly(styrenesulfonate)로 대표되는 고분자 음이온에 의해 도핑된 폴리피롤(poly-pyrrole, PPy)에서 도판트와 상대이온이 산화·환원반응에 미치는 영향에 대한 많은 보고가 있었으며,³⁻⁴ 최근에는 음이온 계면활성제를 도판트로 사용할 경우에 전도성 고분자의 전기적, 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 산화·환원반응의 가역성과 안정성이 현저히 증가된다는 사실이 알려진 이후로 이에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다.⁵⁻¹⁰ 대표적인 음이온 계면활성제인 sodium dodecylsulfate (NaDS)를 전기화학적 중합과 순환전압전류법의 전해질로 사용하였을 경우에는 긴 알킬 사슬을 갖는 DS⁻는 이온크기가 매우 크고, 물과의 극성의 차이로 인하여 산화·환원반응중에 고분자 내에 고

정되어 있고 Na⁺와 같은 작은 양이온이 음이온을 대신하여 고분자 내·외로 이동하는 것으로 보고되었으나⁸ 아직까지 명확하게 산화·환원반응 메커니즘이 규명되지는 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 lithium dodecylsulfate를 전해질로 사용하여 중합한 폴리피롤(PPy/LiDS)의 도핑 메커니즘을 무기 염(LiClO₄)을 사용하여 중합한 폴리피롤(PPy/LiClO₄)과 비교하여 산화·환원반응에 음이온인 DS⁻가 참여하는지를 CV와 EQCM을 사용하여 조사하였다. 또한, 전도성 고분자의 장기안정성을 CV를 이용하여 주사횟수에 따른 산화·환원 피크 전류의 크기를 측정하여 비교하였으며, 전위순환 후에 PPy 필름의 표면구조의 변화를 AFM을 사용하여 조사하였다.

실 험

실험에 사용한 pyrrole (Py, Janssen)은 사용하기 전에 감압증류하여 4°C에서 보관하였고, 중합에 사용된 알칼리염인 lithium dodecylsulfate (LiDS, Aldrich), sodium dodecylsulfate (NaDS, Junsei Chemica)와 lithium perchlorate (LiClO₄, Janssen)는 더 이상의 정제없이 사용하였다. 전해질의 매체로는 증류수를 사용하였으며, 용존산소를

제거하기 위하여 20분간 질소로 purging하였다. PPy는 0.36 M Py와 0.1 M의 전해질 수용액 중에서 정전류공급기(Yokogawa 2553 DC standard)를 사용하여 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도하에서 $50\text{mC}/\text{cm}^2$ 의 전하량으로 작업전극 위에 중합하였다. 중합된 PPy 필름은 단량체와 전해질을 제거하기 위하여 증류수와 acetonitrile을 사용하여 세척하였다.

순환전압전류법은 3 전극계의 전해질 수용액에서 A/D converter를 사용하여 컴퓨터와 연결된 일정전위기(potentiostat, BAS CV 27)를 사용하여 데이터를 얻었다. 기준전극으로는 Ag/AgCl (4 M KCl) 전극을 사용하였으며, iR 강하를 줄이기 위하여 Luggin 모세관을 사용하여 기준전극을 작업전극의 표면에 최대한 가깝게 하였다. 작업전극(면적 = 0.125 cm^2 또는 1 cm^2)과 상대전극(면적 = 4 cm^2)으로 사용된 백금(platinum)전극은 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 의 alumina 분말로 표면을 연마하여 사용하였다.

Potentiostat/galvanostat (Pine Instrument, RDE4)와 연결된 전기화학 수정미세저울(EQCM, Elchema, EQCN 600)을 사용하여 산화·환원에 따른 PPy의 질량변화와 전류밀도를 동시에 측정하였으며, 이때 수정(면적 = 0.216 cm^2)의 진동주파수는 shear mode에서 10 MHz이었고, 상대전극은 fritted glass에 의해 전해질 용액과 분리된 백금선(직경 = 0.5 mm)을 사용하였다. 산화·환원반응에 따른 PPy 필름의 표면구조 변화를 조사하기 위하여 atomic force microscope (AFM, Park Sci. Inst., Autoprobe LS)를 사용하였으며, PPy 필름의 표면과 AFM tip이 물리적 접촉을 이루고 있는 상태인 contact mode에서 모폴로지를 조사하였다.

결과 및 고찰

PPy의 전위순환중합. 중합에 사용된 전해질에 따른 PPy의 중합조건과 산화·환원반응 거동을 조사하기 위하여 전위순환중합법(potentiodynamic

polymerization)을 사용하였다. Fig. 1(a)는 0.36 M Py와 0.1 M LiClO_4 의 수용액 중에서 $-1.0 \sim 0.7\text{ V}$ 의 구간에서 70 mV/s 의 주사속도로 전위를 순환시켜 PPy/ LiClO_4 를 중합하는 과정의 순환전압전류곡선(cyclic voltammograms, CV)이다. 첫번째 산화방향주사(anodic sweep)에서 단량체의 산화가 약 0.4 V 에서 발생하여 중합이 시작되며, 환원방향주사(cathodic sweep)에서는 0.35 V 에 이를 때까지 산화방향주사보다 더 높은 전류 값을 나타내어 중합이 계속 진행됨을 알 수 있다. 중합이 계속됨에 따라 고분자의 산화피이크 전류는 세번째 순환에서 -0.11 V 에서 나타나고 이에 상응하는 환원피이크 전류가 -0.32 V 에서 나타난다. 고분자의 산화전위와 환원전위의 차(ΔE)는 전위순환횟수가 증가하면서 점차 증가하여 10번째 순환 후에 일정한 값을 유지하고 있다. 단량체의 산화전위는 중합이 진행됨에 따라 점차로 감소하여 PPy의 매개체 역할로 작업전극에서 쉽게 단량체가 산화됨을 알 수 있다.

Fig. 1(b)는 전해질만을 달리하여 얻은 PPy/ LiDS 중합과정의 CV이다. 전위순환중합중의 단량체의 산화전위는 PPy/ LiClO_4 와 거의 같으나 중합체인 PPy/ LiDS 의 산화·환원 거동은 PPy/ LiClO_4 와 현저히 다르다. 네번째 순환에서 고분자의 산화와 환원전위가 각각 $-0.52, -0.74\text{ V}$ 로써 음의 방향으로 이동된 것을 알 수 있으며, 산화·환원피이크가 날카롭고 위치가 뚜렷하며 산화·환원에 따른 면적이 PPy/ LiClO_4 보다 커서 PPy/ LiDS 의 전기적 활성이 우수함을 알 수 있다. 또한, PPy/ LiDS 의 중합과정에서는 PPy/ LiClO_4 의 중합과는 달리 -0.37 V 에서 또 하나의 작은 환원피이크 전류가 발생하여 전위순환이 계속됨에 따라 점점 명확하게 나타나며 25 cycle 이후에는 -0.83 V 의 큰 환원피이크의 shoulder로 나타난다. 한편, 이 작은 환원피이크에 대응하는 산화피이크도 shoulder로서 -0.18 V 에서 나타나고 있으며, 이 산화·환원피이크는 PPy/ LiClO_4 필름의 산화·환원피이크와 그 위치가 비슷함을 알 수 있다. 이 작은 산화·환원피이

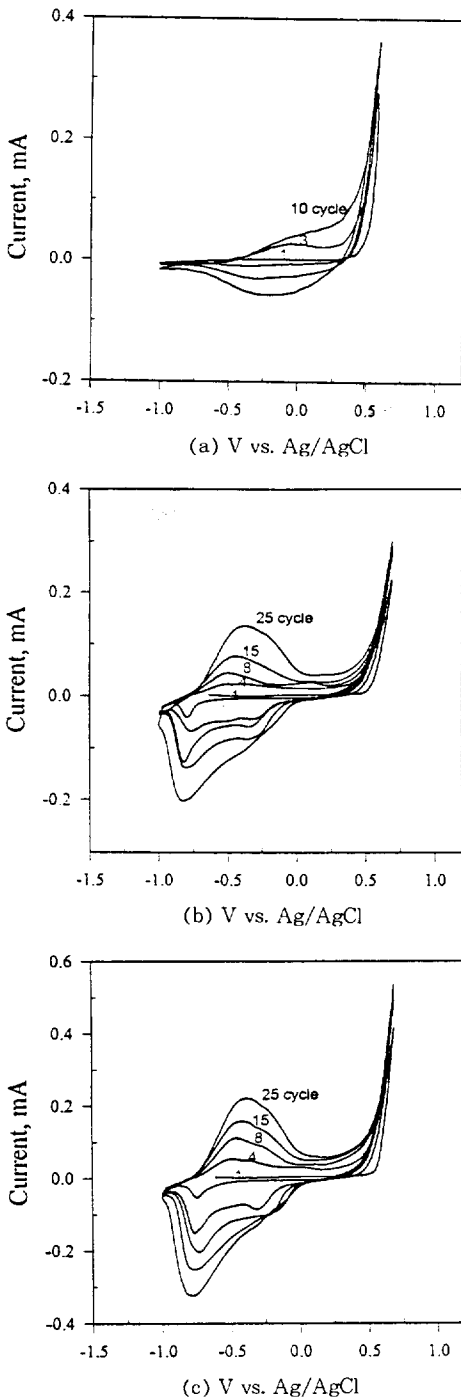
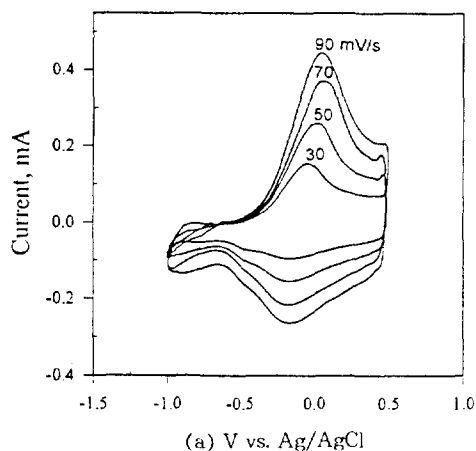


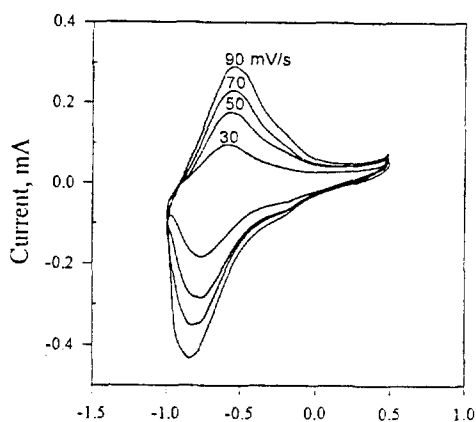
Fig. 1. CV of PPy films during potentiodynamic polymerization: (a) PPy/LiClO₄, (b) PPy/LiDS, and (c) PPy/NaDS.

크는 Fig. 1(c)에 보인 바와 같이 같은 조건에서 NaDS를 전해질로 사용하여 중합한 PPy/NaDS에서도 나타나고 있는데, 이 새로운 산화·환원피크는 지금까지 문헌에 거의 보고된 바 없으며, 어떠한 원인에 의해 발생하는지 아직 명확하지 않으므로 본 연구에서는 이 새로운 산화·환원피크의 원인을 규명하고자 한다.

PPy의 산화·환원반응 메커니즘. Fig. 2(a)는 0.36 M PPy와 0.1 M LiClO₄ 수용액 중에서 정전류중합법(galvanostatic polymerization)에 의하여 50 mC/cm²의 전하량으로 중합된 PPy/LiClO₄를 0.1 M LiClO₄ 수용액 중에서 -1.0~0.5 V의 구간에서 30~90 mV/s의 주사속도로 전위를 순환시켜 얻은 CV이다. PPy/LiClO₄에서는 50 mV/s의 주사속도에서 고분자의 산화와 환원피크가 0.07, -0.17 V에서 각각 발생하였는데 이는 이미 알려진 사실과 같이 고분자의 산화·환원에 따라 고분자의 전기적 중성을 유지하기 위하여 도판트인 ClO₄⁻가 고분자 내·외로 이동하는 것에 해당한다.³ Fig. 2(b)는 전해질만을 달리하여 같은 조건에서 얻어진 PPy/LiDS의 CV이다. 50 mV/s의 주사속도에서 고분자의 산화와 환원피크가 -0.52, -0.81 V에서 각각 발생하였고, 산화·환원피크가 대칭적이며 산화·환원피크 전류의 비가 1에 가까워 PPy/LiDS의 산화·환원과정이 가역적임을 알 수 있다. PPy/NaDS 필름의 경우 Wernet 등⁶은 DS⁻는 긴 알킬 사슬을 갖는 큰 이온이므로 고분자 내에서 이동이 어렵기 때문에 양이온인 Na⁺의 이동에 의해 고분자의 전기적 중성이 이루어진다고 보고한 바 있으며, 이와 같은 거동은 수용액 중에서 DS⁻와 물과의 극성의 차이⁸ 또는 고분자와의 높은 안정성으로도 설명되었다.⁹ 따라서 PPy/LiDS에서 나타나는 크고 대칭적인 산화·환원피크는 이온의 크기가 작아 이동이 용이한 Li⁺가 DS⁻을 대신하여 산화·환원과정중에 고분자 내·외로 이동하여 발생하는 것으로 생각된다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 산화피크 전류를 주사속도에 따라 도시하였을 때 PPy/LiDS가 PPy/LiClO₄와 같이 산화



(a) V vs. Ag/AgCl



(b) V vs. Ag/AgCl

Fig. 2. Scan rate dependencies of CV of PPy films prepared under galvanostatic condition in the corresponding aqueous solutions: (a) PPy/LiClO₄ and (b) PPy/LiDS.

피크 전류가 주사속도의 1승에 비례하므로 전하 이동반응이 전체반응의 속도결정단계임을 보여 고분자 내부에서 확산되는 이온은 DS⁻보다는 이온의 이동도가 빠른 Li⁺라는 것을 알 수 있다.

그러나 Fig. 2(b)에서는 PPy/LiDS의 전위순환 중합 과정에서 나타났던 작은 산화·환원피크가 -0.25 V에서 나타나고 있으며, 각각의 피크의 크기는 전위순환중합 과정에 비해서는 그 크기가 감소되고 피크의 위치가 양의 방향으로 약간 이동하였다.

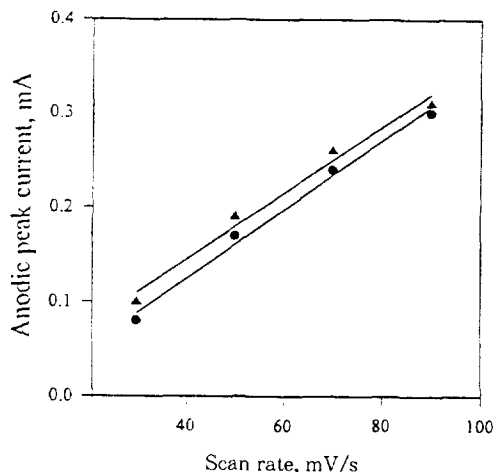


Fig. 3. Scan rate dependencies of anodic peak currents for PPy films: (▲) PPy/LiClO₄ and (●) PPy/LiDS.

이 산화·환원피크가 실제로 어떤 이온의 이동에 의하여 나타나는지를 규명하기 위하여 EQCM으로 전위순환중의 PPy 필름의 전체질량 변화를 조사하였다. PPy 필름을 0.1 mA/cm²의 전류밀도 하에서 20 mC/cm²의 전하량을 사용하여 금으로 코팅된 수정전극 위에 중합하였고, 주파수변화(Δf)에 대한 질량변화(Δm)의 관계는 Sauerbrey식¹¹을 사용하여 얻었으며, 이때 비례상수 C_m 은 silver deposition법에 의해 $5.2 \times 10^7 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$ 로 주어진다.¹²

$$\Delta f = -C_m \Delta m$$

Fig. 4는 -0.8~0.5 V의 전위구간에서 50 mV/s의 주사속도로 전위를 순환시키며 얻은 PPy/LiClO₄의 CV와 질량변화를 나타낸 것이다. 산화방향주사에서 -0.8~-0.3 V에서는 질량이 미세하게 감소하다가 ClO₄⁻의 도핑으로 인하여 -0.3~0.5 V까지 질량이 크게 증가하였고, 환원방향주사에서는 ClO₄⁻의 탈도핑으로 인하여 0.5~-0.5 V까지 질량이 큰 폭으로 감소한 이후에 -0.5~-0.8 V에서는 미세한 질량의 증가를 보이고 있다. 이와같은 -0.3

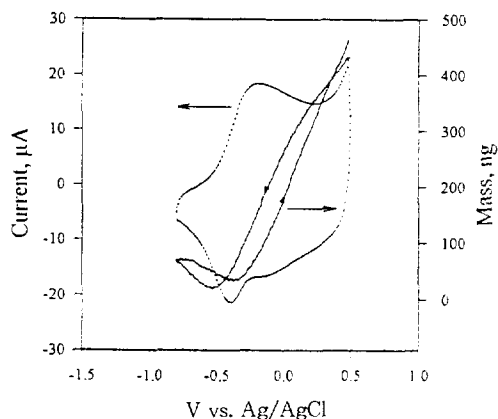


Fig. 4. Mass change and CV of PPy/LiClO₄ film with respect to potential.

V (formal potential) 이하에서의 PPy/LiClO₄의 질량변화 거동은 지금까지 보고된 산화·환원반응 메커니즘과는 다른 것이다. 즉, ClO₄⁻만이 산화·환원반응중에 움직인다면 산화반응에서 ClO₄⁻의 도핑과 환원반응에서 탈도핑에 의해 전위순환중의 전체질량변화는 단순한 질량의 증가(산화)와 감소(환원)를 보여야 한다.¹³ 그러나 -0.3 V 이하에서 산화방향주사에서의 질량감소와 환원방향주사에서의 질량증가는 이 구간에서 ClO₄⁻의 이동보다 Li⁺의 이동이 우세하다는 것을 의미한다. 따라서, 수용액중의 PPy/LiClO₄에서도 지금까지 알려진 결과와는 달리 양이온과 음이온이 모두 산화·환원반응에 참여하는 것으로 생각된다.

전해질만을 달리하여 같은 조건에서 PPy/LiDS에 대해 얻어진 CV와 질량변화를 Fig. 5에 나타냈다. PPy/LiDS에서는 산화방향주사에서 -0.8~-0.3 V까지 질량이 감소한 이후에 -0.3 V~0.5 V까지는 질량이 증가하고 있으며, 환원방향주사에서는 0.5~-0.3 V까지 질량이 감소한 이후에 -0.3~-0.8 V까지는 질량이 증가하고 있다. 지금까지 보고된 바와 같이 DS⁻는 고분자 내에 고정되어 있고 양이온이 산화·환원반응중에 이동한다면 PPy의 질량변화는 산화반응에서 양이온의 방출로 인한 질량감소와 환원반응에서 양이온의 삽입으로 인한 질량증가가 발생하여야 한다.¹⁴

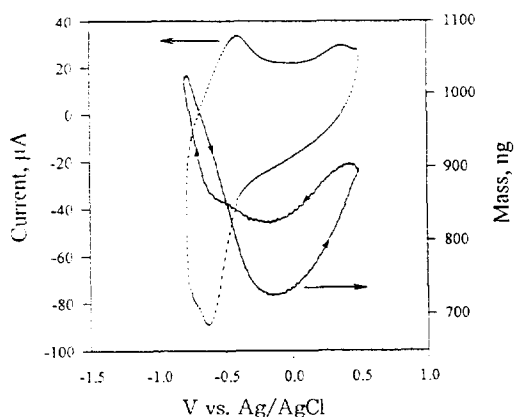


Fig. 5. Mass change and CV of PPy/LiDS film with respect to potential.

그러나 -0.3~0.5 V 구간에서 산화방향주사에서의 질량증가와 환원방향주사에서의 질량감소는 정량적인 분석이 없이도 DS⁻의 도핑과 탈도핑에 의한 것임을 알 수 있다. 즉, 산화방향주사에서 -0.8 V에서 formal potential까지의 질량감소는 Li⁺의 방출에 해당하고 formal potential 이후부터 0.5 V까지는 DS⁻의 삽입을 나타내는 것이며, 환원방향주사에서는 이와 반대의 현상이 발생하고 있다. 따라서, *in-situ* EQCM 결과로부터 Fig. 1(b)와 2(b)에 나타난 작은 환원피크는 DS⁻의 탈도핑에 의해 발생하였음이 확인되었으며, 산화·환원반응에 양이온과 도판트인 음이온이 모두 참여하나 이들의 관여정도는 주사속도 및 이온의 크기에 따른 이동도에 따라 상당히 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 전도성 고분자의 충·방전에 따른 안정성을 조사하기 위하여 주사횟수에 따른 고분자 산화·환원피크의 변화를 나타낸 것이다. 70 mV/s의 주사속도로 -1.0~0.5 V의 전위구간에서 전위를 순환시켰을 때 PPy/LiDS 필름은 3000회의 전위순환에서도 산화·환원피크의 위치와 크기에 큰 변화가 없지만(Fig. 6(a)), PPy/LiClO₄에서는 산화피크 전류가 700회의 전위순환까지 큰 변화를 보이지 않으나 900회 이상에서는 큰 폭으로 감소하기 시작하여 1400회 이후에서는 거의 사라져 전기적 활성이 감소함을 보이고 있다(Fig. 6(b)).

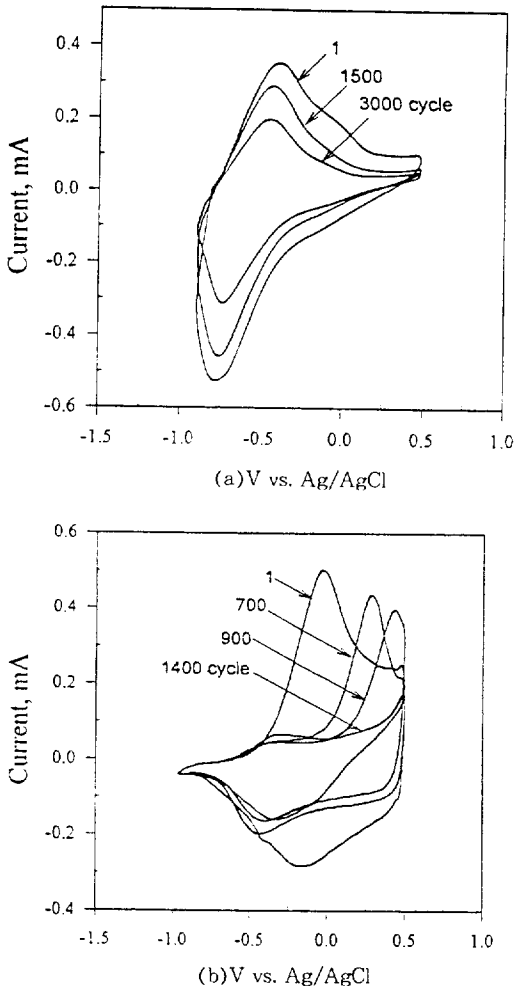


Fig. 6. Electrochemical stability of PPy films during redox process in the corresponding aqueous solutions: (a) PPy/LiDS and (b) PPy/LiClO₄.

이와 같은 안정성의 차이는 PPy 필름의 화학적인 변화 뿐만 아니라 이온의 이동도와 필름의 모폴로지에 의존하게 되는데 산화·환원과정에서의 PPy/LiDS의 우수한 안정성은 빠른 전위순환에서는 DS⁻보다 주로 Li⁺가 charge compensator로 작용하여 고분자 매트릭스의 모폴로지 변화가 적기 때문인 것으로 생각된다.

이를 확인하기 위하여 AFM을 사용하여 PPy 박막의 표면구조를 주사횟수에 따라 조사하였다.

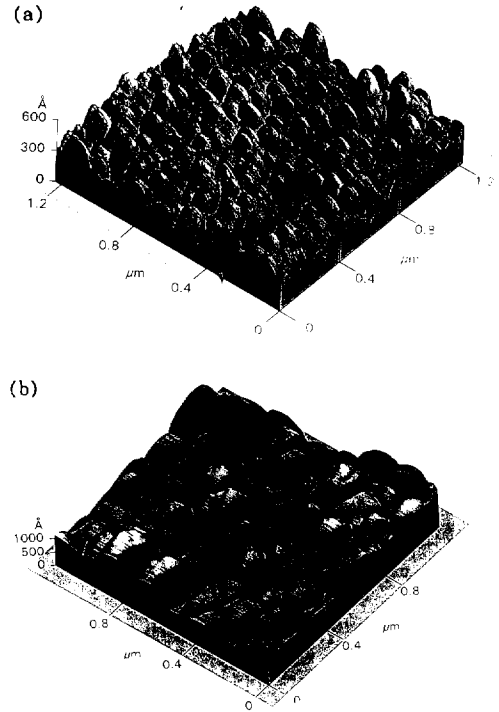


Fig. 7. AFM images of PPy films prepared under an electrical charge of 15 mC/cm²: (a) PPy/LiClO₄ and (b) PPy/LiDS.

Figs. 7과 8은 각각 15 mC/cm²와 50 mC/cm²의 전하량으로 증합된 PPy 필름의 표면구조의 변화를 나타내고 있는데, PPy/LiClO₄는 증합이 진행됨에 따라 전극면에 수직방향으로 약간 선택적으로 성장하다가, 필름 두께가 두꺼워짐에 따라 점차 lateral 방향으로 증합이 일어나는 것을 보이고 있다. 이에 반하여 PPy/LiDS 필름은 표면이 균일하며 증합량에 따른 필름의 표면구조가 크게 차이를 보이지 않고 있는데 이는 도판트인 DS⁻가 계면활성제이므로 증합시 필름의 표면에너지를 낮추어 증합이 전극면 또는 증합면에서 균일하게 일어나기 때문으로 생각된다. 또한 PPy/LiDS 필름은 같은 전하량을 사용하여 증합된 PPy/LiClO₄에 비하여 필름두께와 globule들의 구조가 현저히 큰 것을 알 수 있는데 이는 도판트의 크기에 따라 필름의 모폴로지를 변화시킬 수 있다는 것을 의미한다. 이미

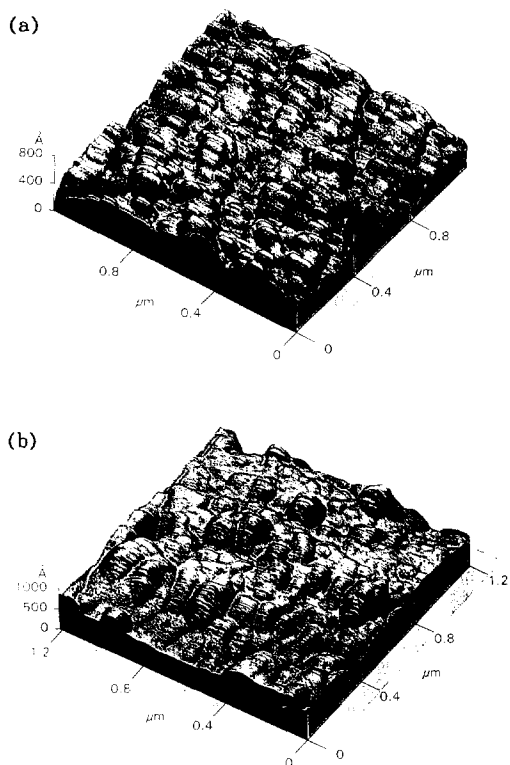


Fig. 8. AFM images of PPy films prepared under an electrical charge of 50 mC/cm² : (a) PPy/LiClO₄ and (b) PPy/LiDS.

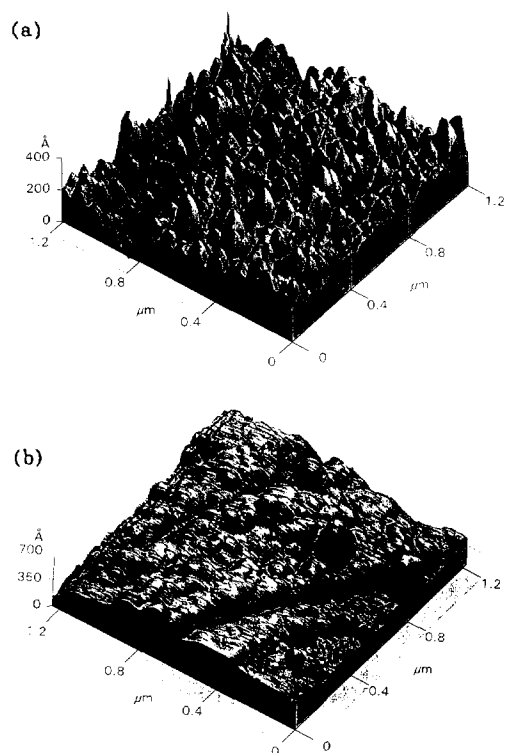


Fig. 9. AFM images of PPy films prepared under an electrical charge of 50 mC/cm² after 1000 cycles between -1.0 and 0.5 V at a scan rate of 70 mV/s : (a) PPy/LiClO₄ and (b) PPy/LiDS.

보고한 바와 같이 PPy/LiDS 필름의 단면구조는 긴 알킬 사슬을 갖는 DS⁻의 도핑으로 인하여 다공성이 많은 것으로 알려져 있다.⁸

Fig. 9는 두 필름을 -1.0~0.5 V 구간에서 70 mV/s의 주사속도로 1000회 전위순환 시킨 후 AFM으로 얻은 표면구조인데, 전위순환 후의 PPy/LiClO₄ 필름은 중합된 필름에 비하여 필름두께가 현저히 감소한 반면에 PPy/LiDS는 ClO₄⁻가 주로 이동하는 PPy/LiClO₄보다 표면의 globule 구조의 변화가 적은 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 DS⁻보다는 Li⁺가 산화·환원과정중에 주로 이동하는 것과 연관이 있는 것 같다. 따라서, 이러한 두께 감소는 산화·환원과정중에 전도성 고분자의 전기적 활성 감소를 전도성 고분자와 전해질 간의 부반응으로 인한 활성점 (electroactive

site)의 감소 등과 같은 화학적 측면에서만 고찰하는 것 뿐만 아니라 전기화학 반응에 참여하는 고분자의 질량감소와 같은 물리적 영향도 고려하여야 하는 것을 의미한다.

결 론

순환전압전류법의 결과는 일반적으로 알려진 바와 같이 PPy/LiClO₄에서는 산화·환원반응에 따라 ClO₄⁻이 고분자 내·외로 이동하는데 반하여 수용액중의 PPy/LiDS에서는 Li⁺의 이동에 의해 전기적인 중성이 유지되며 PPy/LiDS 필름은 우수한 산화·환원반응의 전기적 활성과 가역성을 나타내었다. 그러나 PPy/LiDS에서 나타난 -0.37 V의

또 다른 환원피이크는 전위순환중의 질량변화를 조사한 결과 DS^- 의 탈도핑에 관련되는 것으로 판명되었다. 즉, PPy/LiDS에서는 $-0.8\text{ V} \sim -0.3\text{ V}$ 구간에서 나타난 산화·환원피이크는 Li^+ 의 움직임과 관련이 있으며, $-0.3 \sim 0.5\text{ V}$ 구간에서는 정방향주사에서 질량증가와 역방향주사에서 질량감소가 발생하였는데 이는 DS^- 와 관련이 있는 것으로 생각된다. CV에서 크기가 작은 Li^+ 는 움직임이 활발하여 Li^+ 에 의한 산화·환원피이크는 날카롭고, 대칭적인 반면에 DS^- 의 이동은 빠른 전위순환에서 이온크기로 인하여 이동에 제약을 받아 산화·환원피이크의 전류크기가 작게 나타났다.

한편, $-0.8 \sim 0.5\text{ V}$ 구간에서 전위순환중인 PPy/ $LiClO_4$ 에서는 -0.3 V 이상에서는 ClO_4^- 의 움직임에 의한 질량의 증감이 나타나지만, -0.3 V 이하에서 나타나는 질량변화로부터 Li^+ 도 산화·환원반응에 참여하는 것을 알 수 있다. 따라서 수용액 내에서 PPy 필름의 경우 양이온과 도판트인 음이온이 모두 산화·환원반응에 관여하나 CV 상에 나타나는 피이크의 크기는 주사속도, 이온크기에 따라 달라지게 됨을 확인하였다.

또한 AFM에 의해 표면을 조사한 결과 PPy 필름의 표면구조와 두께는 도판트 크기에 많은 영향을 받게 되며, 특히 계면활성제인 DS^- 를 사용했을 때 전극면 또는 중합면의 표면에너지를 낮춤으로 인해 보다 균일한 표면을 얻을 수 있었고, 장기안정성 조사 후의 표면구조 조사로부터 PPy 필름의 충·방전에 따른 전기적 활성 감소는 활성점의 감소와 같은 화학적 변화 이외에 필름의 두께 감소와 같은 물리적인 측면도 고려해야 함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 한국과학재단(KOSEF 93-0300-10-01-3)과 서강대학교 교내연구비의 지원에 의하여 이루어졌기에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. A. Skotheim (ed.), "Handbook of Conducting Polymers", vol. 1, p. 265, Marcel Dekker, N. Y., 1986.
2. B. Scrosati, *Prog. Solid St. Chem.*, **19**, 1 (1989).
3. E. M. Genies, G. Bidan, and A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101 (1983).
4. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, and K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 327 (1987).
5. R. C. D. Peres and M. -A. de Paoli, *Synth. Met.*, **48**, 259 (1992).
6. W. Wernet, M. M. Monkenbusch, and G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 193 (1985).
7. J. M. Ko, H. W. Rhee, S. -M. Park, and C. Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 905 (1990).
8. H. W. Rhee, J. M. Ko, J. K. Kim, and C. Y. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 207 (1993).
9. J. M. Pernaut, R. C. D. Peres, V. F. Juliano, and M. -A. de Paoli, *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 225 (1989).
10. M. Satoh, K. Kaneto, and K. Yoshino, *Synth. Met.*, **14**, 289 (1986).
11. G. Sauerbray, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
12. C. Gabrielli, M. Keddah, and R. Torresi, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2657 (1991).
13. K. Naoi, M. M. Lien, and W. H. Smyrl, *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 273 (1989).
14. M. -A. de Paoli, S. Panero, P. Prosperi, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **35**(7), 1145 (1990).