

피롤/아닐린 고분자 복합체의 전기화학적 성질

차성극

경남대학교 자연과학대학 화학과

(1997년 9월 25일 접수)

Electrochemical Properties of Pyrrole/Aniline Polymer Composite

Seong-Keuck Cha

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

†e-mail: chask@kyungnam.ac.kr

(Received September 25, 1997)

요약: 피롤고분자(ppy)와 아닐린고분자(pan)로 된 두 성분의 고분자 복합체 전극을 전기화학적 방법으로 제작하기 위하여, 먼저 다공성 ppy피막을 백금(Pt)위에 중합한 후 그 다공성 피막내에 pan을 그 조성이 10-35% 되게 끼워심기 중합하여 이 피막의 전기적 성질들을 개선시켰다. 이 때 전기적 중합속도를 Pt, Pt위에 ppy를 1.70 Ccm^{-2} 량으로 입힌 Pt/ppy, 그리고 Pt위에 pan을 0.113 Ccm^{-2} 만큼 입힌 Pt/pan 회전판 전극들에서 측정하였다. 그 값은 Pt/ppy 전극에서 $2.67 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ 로 Pt/pan 전극의 $2.30 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ 보다 백배이상 크게 나타났다. Pt/ppy/pan (x) 전극의 순환전압전류 특성은 고분자 가닥들의 polaron자리에 도핑된 이온이 ClO_4^- 일 때보다 PF_6^- 일 때 더 뚜렷하였다. 아닐린고분자 함량(x)이 0.2일 때 이 피막의 도핑준위가 52% 까지 증가하였으며, 도핑/탈도핑 효율은 88%였고, 전기전도도는 x가 0.35일 때 331 Scm^{-1} 으로 ppy만일 때보다 다섯배나 증가하였다. 그러나 cyclability는 ppy만으로 된 경우에 비하여 75% 까지 감소하였다.

ABSTRACT: Bi-polymer film electrodes of polypyrrole (ppy) and polyaniline (pan) were prepared by electrochemical implantation into porous ppy matrix with pan as level of 10 to 35% in order to improve the electrical properties. The rate constants of electropolymerization reactions were measured with smooth Pt, Pt covered with ppy (Pt/ppy), and Pt covered with pan (Pt/pan) of modified rotating disk electrode. The electropolymerization rate of pan polymer was faster on the Pt/ppy electrode as $2.67 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ by a factor of hundred than $2.30 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ of the Pt/pan. Cyclic voltammograms of Pt/ppy/pan (x) electrodes were quite different with the doping ions which were ClO_4^- and PF_6^- . The characteristic properties of redox reaction were more obvious at doped with PF_6^- ion. The amount of pan in the ppy matrix enhanced the doping level of the electrode to 52% at pan content (x) of 0.2, doping/undoping efficiency to 88%, and the conductivity of the ppy/pan was 331 Scm^{-1} at $x=0.35$. However the cyclability was reduced by 75%, relative to ppy alone.

Keywords: electropolymerization, polypyrrole, polyaniline, polymer composite, dopant.

서론

피롤고분자(ppy)와 아닐린고분자(pan)는 아주 쉽게 전기화학적으로 양극상에 중합할 수가 있다.¹ ppy의 경우 먼저 분자내의 π -전자계로부터 하나의

전자가 제거되면서 산화가 시작된다. 이 결과로 양으로 하전된 결합이 생겨나는데 이를 polaron이라 한다. 그런 후 동일 연쇄고리상이나 바로 이웃한 곳에 제이의 산화가 일어나면서 bi-polaron 상태를 생성시키게 된다.² 이중에 ppy 피막은 전도성면에서 다른

어떠한 유기 전도성 고분자들보다 뛰어나서 용액조성과 고분자간극들의 배향, 단순 혹은 초나선형에³⁻⁸ 따라 $100 \sim 400 \text{ Scm}^{-1}$ 로⁴ 그 값이 월등하지만, 쉽사리 부서지며 고분자 표면-공기의 계면에서 산화되어 무정형화가 일어나면서 전도성이 크게 떨어지는⁹ 단점들을 갖고 있다. 이와 같은 문제점들을 개선하기 위하여 여러 가지 방법들이 적용되었다. 도핑 준위를¹⁰⁻¹² 높이기 위하여 유기금속착물이면서 전기적 중합이 용이한 $[\text{Cu}(\text{v-bpy})_2]^{2+}$ 를⁸ 다공성 ppy 피막내에 10~12% 전기적으로 중합시킴으로써 65.6%까지 그 준위를 향상시켰다. 그러나 이 결과로 인하여 피막의 도핑/탈도핑 효율이 0.94에서 0.90으로 다소 감소하였으며, 충/방전횟수는 거의 반으로 감소하는 단점을 보였다. 또, PF_6^- 나 ClO_4^- 이온으로 도핑된 고분자 피막은 공기중이나 용액중에 용존된 산소에 의하여 쉽사리 산화되는 문제점이 일어나므로 이의 해결을 위하여 비교적 내산화성이 크고 고분자 피막의 형태학적 구조가 조밀한 티오펜고분자 (pth)를 ppy에 대하여 20%수준의 전기화학적 중합을 행하였을 때 pth/ppy 복합체는 산소에 의한 산화가 일어나지 않았다.^{13,14} 이는 2.0 볼트정도의 높은 전위에서 중합이 일어나는 pth의 전기화학적 중합때에 큰 전기장이 양 전극간에 걸린다. 이때 수 많은 polaron이나 bipolaron자리들이 피막내에 존재하기 때문에 이들이 전기장하에서 영향을 받아 피막 자체의 수축이 일어나며, 이로 인하여 다공성이 크게 감소하였다. 이 결과로 고분자 피막내부에 공기의 유통이 크게 감소하였으며 산화가 방지될 수 있었다. 그러나 너무 높은 개시전압을 갖는 pth를 끼워심기 중합했을 때 피막 자체의 수축이 심하여 Pt전극 표면으로부터 피막이 통체로 떨어져 이탈하거나 Pt-pth/ppy 경계면에 상당한 이격이 생겨서 접촉저항이 크게 증가하므로 제작된 Pt/고분자복합체로 된 전극의 물성조사가 힘들게 된다. 또, 너무 크게 수축하므로 인하여 pth/ppy 피막내에 두 성분이 균일한 상을 이루지 못하고 입자가 작은 pth가 Pt-ppy계면쪽으로 편중되는 결과를 보였다. 그리고 도핑된 이온종들이 고분자 피막내에서 확산이 어렵게 된다.¹⁴

아닐린고분자 (pan)는 다른 어떠한 유기전도성 고분자들보다도 도핑준위가 크고,^{9,10} -0.2~0.7 볼트 (vs. SCE)의 전압 범위에서 순환시키면 양극에서 중

합이 되며,^{15,16,18} 이 때 전극간에 걸리는 전기장의 세기가 약하다. 이 단량체는 초기 산화단계에서 라디칼 양이온이 생성되며, 이는 산성용액내에서 안정한 특성을 나타낸다.^{9,18} 이 고분자의 두 반복단량체 단위들은 라디칼 양이온과 쿼는 디 이민으로 되어 있으며, 각각 0.05 및 0.75 볼트의 전압에서 한 개씩의 전자를 전달한다.^{9,16} Wei 등은¹⁸ -0.2~0.8 볼트의 전압 범위에서 전압을 주사할 때 중합반응이 이차반응이고, 아닐린의 초기 산화단계가 속도결정 단계임을 밝혔다. 그러나 전도성이 ppy보다 다소 낮은 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 이와같은 문제점들을 개선하기 위하여 두 고분자들이 갖는 장점들을 동시에 취하고자 한다. 즉, 다공성 ppy피막내에 pan을 전기화학적 방법으로 끼워심기 중합하여 Pt이나 흑연 표면에 pan/ppy피막을 입힌 전극을 제작하여 이차전지의 음극으로써의 가능성을 조사한다. 먼저 Pt전극표면에 두 성분의 고분자 복합체 전극을 제작한 후에 이들의 조성에 따른 산화-환원 특성, 표면의 형태학, 전극조건에 따른 중합속도 그리고 각 조성에서 전극들이 갖는 전기용량들을 조사하였다.

실 험

시 약. 아닐린 (Aldrich)은 수산화칼륨으로 건조시킨 후 감압증류하고 이것을 염화주석으로 처리하여 황을 포함하는 불순물들을 제거한다. 이것을 에틸에테르로 저온에서 정제한 후 사용하였다. 피롤은 (Merck) 수산화나트륨으로 건조시킨 다음 감압하에서 나트륨 존재하에 보관하였다.¹⁹ 아세토니트릴은 (Merck) 0.3 mm 분자체로 수분을 제거한 후 더 이상의 정제없이 사용하였다. 지지 전해질로 사용된 TBAP (tetra-*n*-butylammonium perchlorate, Fluka)는 아세트화메틸로 3회 재결정한 후 90 °C 진공에서 72 시간 건조시킨 후 사용하였고, KPF₆ (Aldrich)는 2회 재결정한 후 사용하였다. ppy고분자 피막의 배향성을 좋게 하기 위하여 Pt전극 표면에 사전피막제 (predated film)로 쓰이는 니트릴부다다이엔 라바 (NBR, Aldrich)는 아크릴로니트릴 함량이 30~32%인 것을 부타논에 10%되게 녹여 용액을 만들고, Pt전극 표면을 살짝 그 용액의 표면에 접촉시킨 후 실

온에서 건조시키면 2~4 μm 의 피막이 입혀진 Pt/NBR 전극이 된다.^{4,5}

기 기. 전기화학적 중합과 측정을 위하여 EG & G PARC 모델 273A 정전압/정전류 장치에 M270/250 전기화학 소프트웨어를 장착한 컴퓨터를 사용하였다. 그리고 속도론적인 실험을 위하여 Metrohm 628-010 (면적 0.088 cm^2)의 회전전극을 사용하였고 모든 전압값들은 염화는 전극을 기준전극으로 한 것이다. 표면의 형태학적 조사를 위하여 주사전자현미경 (SEM model: Hitachi, FE-S-4100)을 사용하였고, Hall효과와 전기 전도도의 측정을 위하여 조립 제작한 장치를 사용하였다. 즉, 그 구성으로 자석은 Cenco 모델 79637, Gauss meter는 모델 B205C, 직류 전원공급 장치로 모델 Sanya (0-140 V), 암페어메타는 HP모델 6181C 그리고 볼트메타는 HP 모델 2478A에 의하여 이루어졌다.

고분자의 중합. Pt/NBR 전극을 5w% ppy/아세트 니트릴 용액에 설치한 후 0.8 볼트의 일정전압하에서 1.70 Ccm^{-2} 의 양으로 중합한다. 이 전기화학 전지는 Pt (graphite)/NBR prepolymer/0.15 M pyrrole, 0.1 M KPF₆, CH₃CN/Pt으로 구성되어 있다. 이 전극, Pt/NBR/ppy, 을 부타논에 설치한 후 젖기 막대로 한시간 정도 저어주면 NBR이 완전히 제거되는데 그 결과를 반사현미경 (Nikon 22340B)으로 확인하여야 하며 경우에 따라 같은 조작을 반복하여야 한다. 이 결과로 다공성이면서 잘 배향된 Pt/ppy 전극을 만들 수가 있게 된다.¹⁰ 여기에 다양한 조성으로 pan고분자를 끼워심기 중합한다. 이 때 용액은 아니린을 0.1 M HClO₄ 수용액에 5%용해시킨 것으로 전지의 구성은 Pt/ppy, 0.1 M aniline, 0.1 M HClO₄ aq./Pt이다. 중합되는 각 고분자의 양은 전기량계에 의하여 결정된다.

순환 전압전류법 (Cyclic Voltammetry : CV) 및 선형스weep 전압전류법 (Linear Sweep Voltammetry : LSV). 제작된 Pt/ppy/pan 전극의 CV는 고분자 복합체내에 pan 조성과 도핑된 도펀트의 종류에 따라 -1.0~+1.50 볼트의 전압범위에서 0.1 V/s의 주사속도로 조사하였다. 이 때 pan의 조성은 ppy만으로 된 0%에서 pan의 양이 월등히 많은 113%까지 다양하게 변화시켰다 (Fig. 1). LSV는 Pt회전판 전극, 여기에 ppy고분자 피막을 입힌 Pt/ppy 전극 그리고

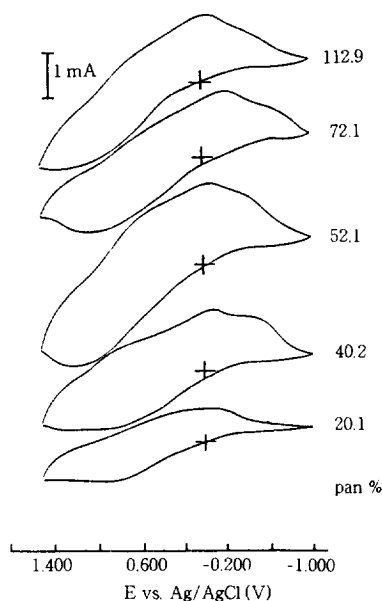


Figure 1. Cyclic voltammograms of Pt/ppy/pan(x) electrodes doped with ClO₄⁻ (x = 0.201, 0.402, 0.521, 0.721, and 1.129), sweep range: -1.00 - 1.50V vs. Ag/AgCl and scan rate: 0.1 V/s.

Pt전극위에 단 일회의 LSV로 pan피막을 얇게 입힌 Pt/pan 전극에서 행하여 졌다. 이 때의 전지 형태는 Pt (RDE)/0.05 M aniline, 0.1 M HClO₄ aq./Pt이고 전압의 주사범위는 0~1.50 볼트이며 주사속도는 0.05 V/s였다.

대 시간 전류법 (Chronocoulometry). 이 실험은 두 단계 전압 기술로 행하여 졌다. 초기와 정방향 단계전압이 각각 -1.0 볼트와 1.50 볼트이고 역단계는 -1.0 볼트이고 전이시간은 40초였다. 이 때 전지는 Pt/ppy/pan (x)/ 0.1 MTBAP, CH₃CN/ppy (1.7 Ccm^{-2})/Pt이며 측정온도는 20 °C였다.

Hall효과 측정. 테프론으로 봉합한 탄소막대 (지름: 0.46 cm)의 표면을 연마한 후 NBR처리를 하여 graphite/NBR의 전극을 제작하고 ppy피막을 입힌 graphite/ppy 전극을 제작한다. 여기에 전술한 바와 같이 pan의 조성을 다양하게 하여 제작한 graphite/ppy/pan (x) 전극 표면에 Au도선의 연결을 위한 Au접점을 진공충착법으로 만든 후 은죽 (silver paste)으로 도선을 연결하였다. 이렇게 만든 재료를 Hall효과 측정용 장치에 설치하였다.

결과 및 고찰

순환전압전류법. Pt/ppy/pan (x) 전극에서 x의 값은 0에서 1.13까지 다양하게 제작하였고 각각에 대한 CV를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서는 도핑제가 ClO_4^- 이온인 경우이고, Fig. 2에는 PF_6^- 이온이 polaron자리에 도핑된 전극에서의²⁰ CV를 성분조성비에 따라 나타낸 것이다. 산화-환원의 특성이 후자의 경우에서 더욱 뚜렷이 나타나고 있으므로 전환전위 (switching potential)를 다양하게 하여 이 전압범위가 변함에 따른 CV특성을 각 조성에 따라 조사하였다. ClO_4^- 이온이 도핑된 Pt/ppy 전극의 CV특성은 -0.14 볼트에서 산화파와 -0.32 볼트에서 환원파가 뚜렷이 나타난다.¹³ 그러나 Pt/ppy/pan (x) 전극에서 pan 고분자의 조성이 20%로 커짐에 따라 ppy에 해당하는 각각의 파가 -0.2 볼트와 -0.65 볼트로 크게 변하였고, 0 볼트 부근에 pan의 산화파가 나타나고 있다. 그 조성이 40% 까지 증가함에 따라 세 개의 산화와 환원파들이 뚜렷이 나타나면서 파의 면적이 크게 증가하였음을 보이고 있다. 파의 면적이 곧 전극이 담을 수 있는 전기용량에 해당하므로 이의 증가는 아주 중요하다. 그 조성이 52%로 되었을 때 파의 면적이 가장 크게 나타났고 그 이상이 되었을 때는 오히려 감소하고 있다. Fig. 2에서 처럼, PF_6^- 이온이 도핑된 경우 전환전위를 -1.0 볼트에서 0, 0.5, 1.0 그리고 1.5 볼트까지 변화시켰을 때 Pt/ppy/pan (x) 전극에 대한 CV특성을 나타내고 있다. x가 0.16, 0.2, 0.4 그리고 0.52까지 증가함에 따라 CV에서 나타난 특성들이 PF_6^- 이온이 도핑된 경우 보다 뚜렷하고 그 조성이 0.4가 될 때까지 거의 일정한 CV특성을 보이다가 0.52가 되는 조성에서 pan의 특성이 두드러지게 나타났다. pan의 조성이 0.16인 경우 ClO_4^- 이온과 PF_6^- 이온이 교환될 때 일어나는 산화-환원파가 각각 -0.27과 -0.58 볼트에서 나타났다. 그리고 ppy에 해당하는 파는 각각 0.18과 -0.23 볼트에서 나타났는데, 이는 ppy만의 -0.14와 -0.32 볼트보다¹⁴ 음의 방향으로 이동한 것이다. 따라서 pan가 끼워심기 중합되었을 때 산화와 환원 모두가 용이해진다는 것을 알 수 있다. 이와같은 특성은 그 조성이 0.4가 될 때까지 계속되었으며, 0.8 볼트 부근에서 pan의 특성파가 약하게 나타나고 있다. pan의 조성이 0.52

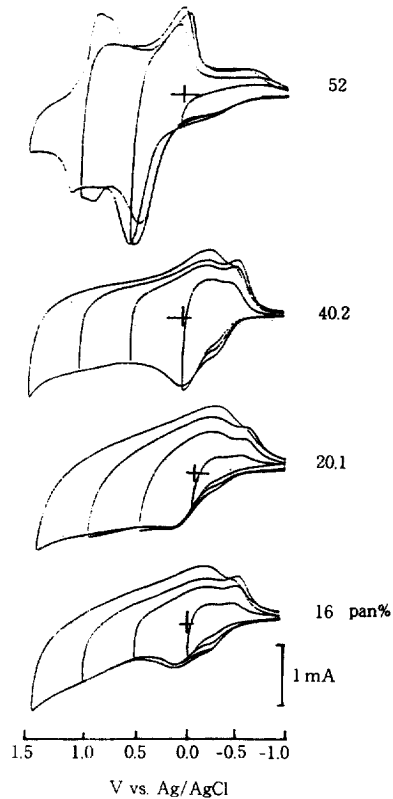


Figure 2. Cyclic voltammograms of Pt/ppy/pan(x) electrodes doped with PF_6^- ($x=0.16, 0.402$, and 0.521), sweep range: -1.00 - 1.50 V vs. Ag/AgCl and scan rate: 0.1 V/s.

까지 증가하였을 때 ppy의 특성파는 크게 수축하였고 반면에 pan의 것은 산화파가 0.42와 1.05 볼트에서 그리고 환원파는 0.05와 0.8 볼트에 나타났다. 이는 pan만의 $E'_0 = 0.12$ 볼트에서 아닐린이 라디칼성 양이온으로 되고 $E'_0 = 0.77$ 볼트에서 퀴논디민으로 되는¹⁶ 특성은 거의 같았으나 두 번째 단계의 산화파는 0.2 볼트 정도 증가하여 1.05 볼트에 나타났다. 그리고 파의 면적에서 변화는 그 조성의 증가에 대하여 점차 증가하는 경향을 보이다가 pan의 조성이 0.52일 때가 크게 나타났고 그 이상에서는 다소 감소하는 경향을 보였다. PF_6^- 이온이 도핑했을 때 이와같이 CV특성이 잘 나타나는 것은 고분자 피막 내에 다공성이 크고 가닥들이 잘 배향되어 있어서^{8,10} 도판트(dopant) 이온들의 도핑/탈도핑, 즉 산화-환

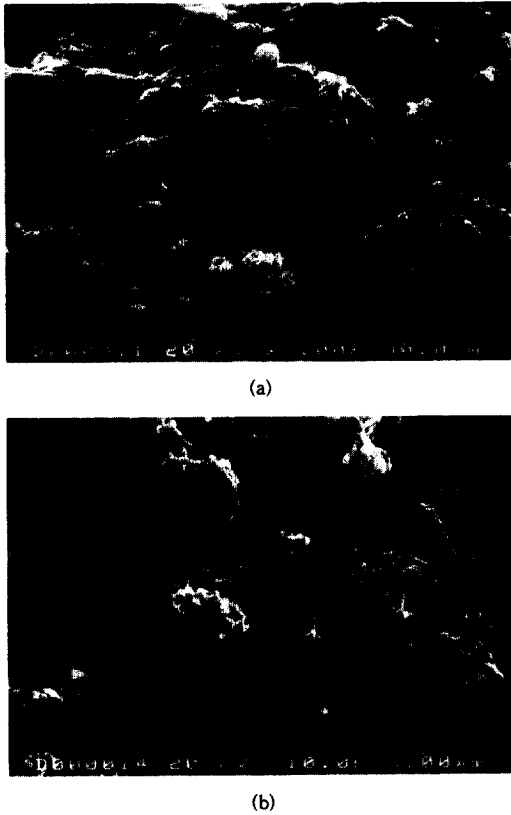


Figure 3. SEM micrographs of pan implanted as 1/0.2 level into a ppy polymer (at 20 kV). (a) overall view of a Pt/ppy/pan (0.2) polymer surface, (b) ten times extension of (a), tiny fibrous strands indicates pan polymer and big hole of bottom ppy does not completely filled with pan one at this composition level.

원반용이 유리하게 되는데서 온 결과이다. 특히 Fig. 3의 주사현미경 사진은 pan의 조성이 0.2이고 PF_6^- 이온이 도핑된 경우 인데, Fig. 3b는 3a를 10배 확대한 것으로 미세한 pan 가닥(strand)들이 다공성 ppy피막의 표면에 덮혀 있음을 Fig. 3b에서 볼 수 있다. 이는 ppy만으로 된 피막에서 도핑되는 음이온 종에 따른 형태학적 변화를 나타낸 문헌과^{1,8} 비교하면 분명해진다. 이와 같이 가느다란 실 모양의 pan 가닥들이 ppy피막을 덮고 있기 때문에 공기중에서 노화(ageing)현상이 방지가 가능하다고 볼 수 있다. 또, ppy피막은 부서지기가 쉬운데 이 pan가 덮혀짐으로 인하여 유연성 또한 개선되었다.

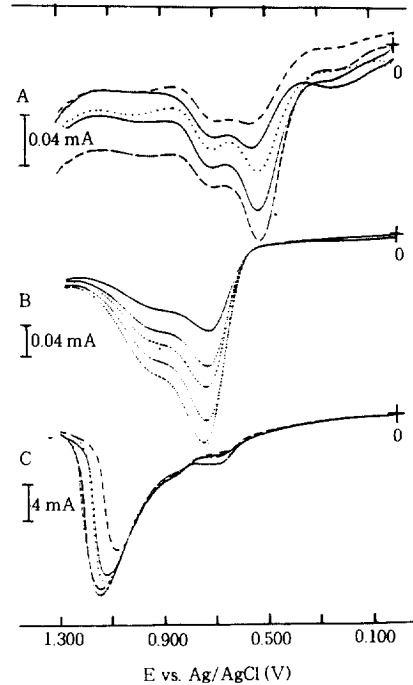


Figure 4. Linear sweep voltammograms of aniline polymerization; (A) on Pt/pan, (B) on Pt, and (C) Pt/ppy electrode. sweep range; 0 -1.30 V, sweep rate; 50 mV/s, and revolution; 500 to 2500 rpm by 500 rpm interval.

종합속도. Fig. 4의 LSV에서 전극의 회전속도에 따른 최대전류 ($i_{\max}$)값들을 구하고 이들을 수식전극에는 Koutecky-Levich 식에²¹ 따라 속도상수값들을 구하고,

$$1/i_{\max} = 1/nFAc^*k\Gamma + 1/0.620nFAD^{2/3}\nu^{1/6}c^*\omega^{1/2} \quad (1)$$

단순 금속전극일 때는 식²²

$$1/i_{\max} = 1/nFAc^*k + 1.61\nu^{1/6}/nFAc^*D^{2/3}\omega^{1/2} \quad (2)$$

에 따라 $1/i_{\max}$ 와 $1/\omega^{1/2}$ 를 도시하고 ω 가 무한대로 외삽한 절편으로부터 각각의 속도상수 (k) 값들을 계산하였다. 여기서 n 은 반응에 관여하는 전자수, F 는 Faraday상수, A 는 전극면적, c^* 는 전해질농도, Γ 는 Pt표면에 입힌 고분자의 피복율, D 는 확산계수, ν 는 동역학적 점성도, 그리고 ω 는 회전전극의 회전

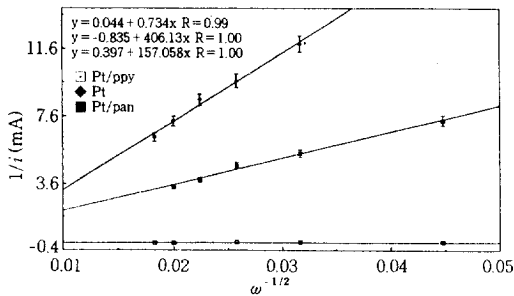


Figure 5. Koutecky-Levich plots of aniline polymerization on Pt/pan, Pt, and Pt/ppy electrodes.

각속도 (revolution/ $2\pi s$)이다.

Pan의 전기화학적 중합속도는 Pt, Pt/pan 그리고 Pt/ppy 전극에서 각각 행하였으며, 그 LSV결과들이 Fig. 4에 있다. 각 전극에서 봉오리전압이 두 곳으로 나타났다. 각 전극에 대하여 0.75와 1.00, 0.52와 0.72 그리고 0.67과 1.15 볼트에서 이다. 여기서 첫번째 E_{pa} 는 단량체가 라디칼성 양이온으로 변환하는데 해당하고, 두번째 것은 pan가 산화된 형태로 되는 과정을 나타낸다.¹⁶ Fig. 5에서 계산한 각 전극에서 중합속도는 2.68×10^{-6} , 2.30×10^{-7} 그리고 $2.67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 나타났다. 이 결과에서 Pt/ppy 전극에 pan을 중합할 때 그 속도가 Pt/pan에서의 경우보다도 100배 정도로 크게 나타났다. 이것은 상대적으로 전도성이 크고 다공성인 ppy고분자 피막이 입혀짐으로 표면적에서 증가가 생겼고 이 고분자 피막 자체가 이 반응에서 어느정도 촉매적 역할을 한데서 온 결과로 볼 수 있다. 그러나 pan의 경우 ppy에 비하여 전도성이 비교적 낮고^{5,13} 가느다란 섬유상의 가닥들이 엉겨 있어서 (Fig. 3) 처음 한 번 입혀진 위에 두번째 중합 때의 값이므로 그 값이 작게 나타나게 된다.

각 전극에서 중합과정에 대한 전하전달계수값 (Dct)들을 Sand식으로부터²³ 계산하였는데 각각에 대하여 3.57×10^{-8} , 6.08×10^{-9} , 그리고 $1.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다. 이 결과로부터 Pt/ppy/pan 전극 내에서의 전하전달이 월등히 큰 값을 보이는 것을 알 수 있으며, 이 전극에 20% 수준으로 중합된 pan가 적정 수준임을 알 수 있다.

대 시간 전류법 및 Hall효과. Fig. 6에서 Pt/ppy/pan 전극의 충/방전 효율을 전하 (Q)-시간 (t) 도식으로부터 계산하였으며, pan 조성이 0.1일 때 가장 큰

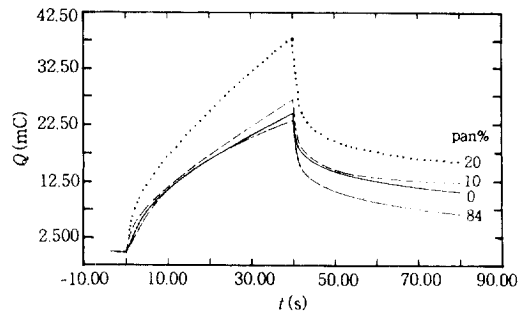


Figure 6. Chronocoulometric curves of Pt/ppy/pan (x) electrodes at double potential steps from -1.0 to 1.5 to -1.0 V vs. Ag/AgCl at 20 °C and noted digits indicate the value of x.

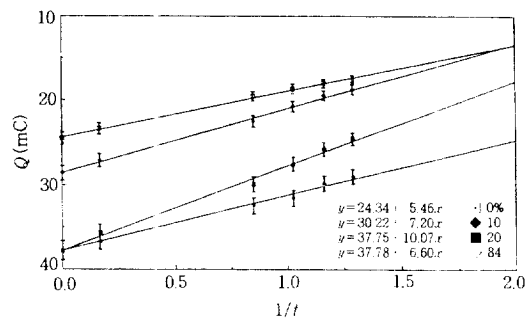


Figure 7. Charge (Q) vs. time ($t^{1/2}$) plots of chronocoulometric results of Pt/ppy/pan (x) electrodes.

Table 1. Electrochemical Properties of Poly-aniline Implanted Polypyrrole Electrodes

composition (ppy/pan(x))	0	0.06	0.10	0.20	0.35	0.61	1.13
charging/discharging (%)	85.5	81.2	88.0	78.0	64.4	66.1	39.4
conductivity (Scm^{-1})	0.67	2.46	2.50	2.67	3.31	1.62	1.05
doping level (%)	36.7	41.4	41.5	52.2	48.3	47.2	41.6
cyclability (%)	100	38	74.8	54	20.7	20	21.1

값을 보였다. Fig. 7의 $Q-t^{1/2}$ 도식으로부터 전자전달계수를 구하였을 때²⁴ 그 조성이 0.35일 때 가장 크고, 충/방전횟수를 나타내는 마지막 행의 cyclability도 그 조성이 0.1일 때 크게 나타났다. 이들을 Table 1에 수록하였다. 또, Hall효과 측정으로부터 계산한 전도도값을 Table 1의 셋째 행에 수록하였다. 이 Pt/ppy/pan (x) 전극에서 가장 적합한 x값이 0.1~0.35 사이의 범위에 있음을 알 수가 있다. 이 두 성분으로 이루어진 고분자 피막의 전기화학적 및 전기적 특성

이 이 조성에서 크게 개선된 것은 두 고분자들이 갖고 있는 특성들이 강화되고 단점들이 최소화 된 결과로 볼 수 있다. x 가 0.2였을 때 고분자 가닥들의 polaron자리들에 회합된 도펀트들의 준위가 52.2%로 ppy의 25~33%보다 크게 개선되어 pan의 값에^{5,12} 이르고 있다. 전기 전도도는 ppy만일 때 67 Scm^{-1} 에서 x 가 0.2일 때 267 Scm^{-1} 으로 거의 네배까지 증가하였으며, 조성이 0.35일 때가 제일 높아 다섯배까지 증가하였다. 유기전도성 고분자의 전도성은 잘 배향된 형태학적 구조와 도펀트와 그 준위에 크게 의존한다.^{5,8,9} 여기서 이와같이 전도도가 크게 증가한 것은 ppy의 전도 특성이 유지되면서 도핑준위가 크게 개선됨으로 인하여 나타난 결과로 볼 수 있다. 또, 이와같은 결과로 충/방전횟수를 나타내는 cyclability는 ppy만일 때를 1로 보았을 때에 대한 상대적인 값으로 나타냈는데 이 또한 그 조성이 0.1일 때 가장 큰 값을 보였다. 이와같은 결과들은 이 pan/ppy 복합체 피막이 이차전지의 음극으로써의 높은 가능성을 나타내는 것들이다.

결 론

Pt/ppy/pan (x) 전극의 제작은 다공성 ppy피막을 일정량 전기화학적 중합을 행한 후에 그 기공 내부로 pan을 x 가 0.1~0.35되게 끼워심기 중합하였을 때 측정된 모든 성질들이 가장 좋았다. 제작된 전극의 CV특성은 polaron자리에 회합된 도펀트에 따라 크게 차이가 났다. ClO_4^- 일 때보다 PF_6^- 일 때 산화-환원 특성파들이 뚜렷하였다. 이는 후자가 도핑되었을 때 다공성과 배향성이 좋으므로 도핑/탈도핑 과정이 용이하게 되고 그로 인하여 산화-환원 특성이 보다 분명하게 된데서 나타난 결과이다.

적용된 Pt, Pt/ppy 및 Pt/pan 전극에서 pan의 전기적 중합속도는 각각 2.68×10^{-6} , 2.67×10^{-5} , 그리고 $2.30 \times 10^{-7} \text{ cms}^{-1}$ 였고, 각 전극상의 고분자 피막내에서 전하전달계수는 3.57×10^{-8} , 1.11×10^{-5} 및 $6.08 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 였다. 따라서 Pt/ppy 전극에서의 pan의 중합이 가장 효과적임을 알 수 있다.

Pt/ppy/pan (x) 전극의 성질들 중에 전기전도성은 x 가 0.35일 때 331 Scm^{-1} 으로 가장 큰 값을 나타냈는데 이는 $x=0$ 일 때의 다섯배에 해당하는 값이다.

Pan의 존재로 나타난 결과이다. 또, 이 전극의 충/방전 효율은 88%, 도핑준위는 x 가 0.2일 때 52.2, 그리고 cyclability는 Pt/ppy 전극의 값에 대하여 x 가 0.1일 때 75%였다. 따라서 이 두 성분의 고분자 복합체의 전기적 성질들은 pan가 0.1-0.35의 조성일 때 측정된 모든 성질들이 크게 개선되었다.

참 고 문 헌

1. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker Inc., vol. 1, chp. 3, 1986.
2. J. C. Clarke, J. C. Scott, and G. B. Street, *IBM J. Res. Dev. B.*, **27**, 313 (1983).
3. C. Bredas, J. C. Scott, K. Yahushi, and G. B. Street, *Phys. Rev. B.*, **30**, 1023 (1984).
4. "Encyclopedia of Polymer Science & Engineering", vol. 13, p. 42, John Wiley & Sons, 2nd Ed., 1988.
5. T. Osaka, K. Naoi, and S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1071 (1988).
6. G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Nazzari, and K. J. Wynne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 137 (1985).
7. J. Bargon, S. Mahmand, and R. J. Waltman, *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 330 (1983).
8. S. K. Cha, J. J. Chung, C. K. Cha, and H. D. Abruna, *J. mat. Sci.*, **28**, 6115 (1993).
9. R. Yang, D. F. Evans, L. Christensen, and W. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6117 (1990).
10. K. Naoi and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2479 (1987).
11. Y. Yaysuda, H. Sakai, and S. Ogano, *J. Chem. Soc., Jpn.*, **7**, 1331 (1985).
12. T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, and S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 285 (1987).
13. S. K. Cha, K. S. Choi, B. K. Ahn, and S. J. Kang, *J. Kor. Chem. Soc.*, **40**, 467 (1996).
14. S. K. Cha, *J. Polymer Sci., part B*, **35**, 165 (1997).
15. A. F. Diaz and K. Kanazawa, *J. C. S. Chem. Comm.*, 635 (1979).
16. W. W. Focke, G. E. Wherk, and Y. Wei, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5813 (1987).
17. D. J. Macero and R. A. Janeiro, *Anal. Chem.*, **27**, 585 (1962).
18. Y. Wei, Y. Sun, and X. Tang, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4878 (1989).

19. D. D. Perin and W. L. F. Armareco, "Purification of Laboratory Chemicals", p. 86, Pergamon Press, 1988.
20. K. M. Choi, K. H. Kim, and J. S. Choi, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4659 (1989).
21. V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prantice Hall, 1962, A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry", vol. 13, p. 191, Marcel Dekker Inc., 1984.
22. D. Pletcher, "A First Course in Electrode Process", p. 139, The Electrochemical Consultancy, 1991.
23. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", p. 253, Marcel Dekker Inc., 1980.
24. F. Anson, *Anal. Chem.*, **38**, 53 (1966).
25. W. S. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, *J. C. S. Faraday Trans. 2*, **82**, 2385 (1986).