

***N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium이온의 산화-환원 고분자 피막에 대한 전기화학**

차성극

경남대학교 정밀화학공학과

(2000년 5월 29일 접수)

Electrochemistry for Redox Polymer Film of *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium Ion

Seong-Keuck Cha

Division of Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

[†]e-mail : chask@kyungnam.ac.kr

(Received May 29, 2000)

요 약: 단량체인 *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium (PF₆)₂를 유리탄소전극 상에 전기화학적으로 중합하였다. 이 고분자 피막전극의 전기화학적 활성자리는 고분자 줄기에 분포된 bipyridinium이온이다. 이 전극은 인산염 완충용액 (pH=5.7)에서 두 개의 산화-환원 쌍을 갖으며 그 형식전위는 각각 -0.41 V와 -0.81 V (vs. SSCE)였다. 이 고분자 피막 내에서 도판트 이온의 확산계수는 V^{2+/+}와 V^{+/0}단계에서 1.57×10^{-4} 과 $4.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다. 환원과정보다 산화과정이 어려운 결과로 나타났다. 고분자 피막 내에서 전자전달 속도상수는 각 단계에서 각각 57.53과 2.63 s^{-1} 으로 첫째 단계가 22배나 큰 값을 보이고 있다. 이 피막의 전자전달 저항은 적용된 전해질의 양이온에 크게 영향을 받는다. 즉, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄ 및 인산염 완충용액에서 도판트이온으로 작용하는 ClO₄⁻와 PO₄³⁻이외에 이들의 대이온의 영향도 받아서 그 값이 각각 22.63, 16.81, 12.44 및 11.36 kΩ으로 크게 차이가 났다. EQCM에 의한 전기화학적 중합반응의 속도상수 값은 일차 반응으로 초기에 $1.31 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 였다. 이와 같이 PO₄³⁻이 도판트인 G.C./p-BPB형의 전극이 CV과정에서 안정하고 20회 이상 사용이 가능하며 재현성이 뛰어나다.

ABSTRACT: The monomer *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium (PF₆)₂ was electrochemically polymerized on glassy carbon electrode surface. This polymer film electrode has electroactive sites on its bipyridinium ions distributed at the polymer strands. The formal potentials of the electrodes were -0.41 V and -0.81 V (vs. SSCE) for each step at phosphate buffer (pH=5.70). The diffusion coefficients of the dopants ions into the polymer matrix were 1.57×10^{-4} and $4.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for first and second redox couple, respectively. The rate constants of electron transfer at V^{2+/+} of the first step was a 57.53 s^{-1} , which was 22 times higher than V^{+/0} one having 2.63 s^{-1} in the solution. The charge transfer resistance of the polymer film was influenced by the dopant ion of the electrolyte. Thus the resistances were 22.63, 16.81, 12.44 and 11.36 kΩ for LiClO₄, NaClO₄, KClO₄, and phosphate buffer, respectively. The reaction order of the electropolymerization was first order and the rate constant of the polymerization was $1.31 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ as determined by EQCM method. The G.C./p-BPB type electrode doped with phosphate ions showed a stability and reproducibility in CV procedure over 20 cycles.

Keywords: *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridine, electropolymerization, electrochemical quartz crystal microbalance(EQCM).

서 론

전극 상에 고분자 피막을 입힌 전극의 제작방법은 다양하다. 이들 중 전극표면에 직접 전기화학적 방법으로 중합하여 피막을 입히는 방법이 중합량을 정확하게 조절할 수 있으며 균일한 피막을 제작할 수가 있는 장점을 갖고 있다. 이들 중에 페놀,¹ 아닐린² 및 피롤과³ 같은 단량체 용액을 산화시키는 양극산화과정에 의한 중합방법과 활성 올레핀과⁴ 같이 음극환원 과정에 의한 방법들이 있다. Redox쌍을 포함하는 고분자 물질로는 금속이온과 착체를 이룬 ferrocene이나⁵ $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$ 과⁶ 같은 종이 있으며 이들은 환원과정에 의하여 중합된다. 금속이온을 포함하지 않으면서 redox쌍을 포함하는 고분자물질로는 quinone,⁷ dopamine,⁸ azobenzene,⁹ thionine,¹⁰ viologen¹¹ 등과 같은 일련의 유기물질들이 있다. 이들은 전극 상에 피막물질로 사용이 되었다. 이들 중에서 대부분은 이미 중합된 고분자의 형태로 전극상에 코팅하여 사용되어 왔다. 그러나 특히 viologen이나 thionine은 전기화학적 개시로 전극표면에 직접 중합하여 전극상에 피막층을 만드는 것이 가능하다. 즉, viologen은 *N,N'* 위치에 styrene과¹² 같은 중합이 가능한기를 결합시켜 이를 이용하여 중합을 하는 것이 가능하다. 반면에 피롤은 직접 전극위에 전기화학적 중합이 가능하며 뛰어난 유기전도성 고분자이다.

이 viologen은 전기-분광화학적으로 활성이 큰 전자 받개의 역할을 한다. 이는 Abruna와 Bard에¹³ 의하여 고분자 피막 전극제작에 이용되었다. Viologen 자리는 물과 아세트니트릴용액에서 거의 같은 전위인 -0.45V와 -0.69 V (vs. SSCE)에서 두 단계의 단일전자과정으로 환원이 된다.¹⁴ 질소 기류 하에서 첫째 파에 대한 전기화학적 응답은 상당히 안정하다. 그러나 두 번째 파는 그렇지 못하다. 또한 viologen 고분자로 된 착체의 광학스펙트럼이 용액 내에서도 거의 변화가 없는 장점을 갖고 있다. 이 viologen의 양이온 자리에서는 전하의 중화가 일어난다. 즉, ferricyanide와 같이 음이온으로부터 고립되지 않으며 아주 작지만 permeation current가 흐른다.¹⁵ 따라서 환원형의 viologen (V^+)은 ferricyanide의 환원을 돕는다. Viologen의 N자리에 styrene이 결합한 종을 Pt나 탄소위에 피막으로 하였을 때 chronoamperometry

로 측정된 전하수송 속도는 아주 느리다.¹⁶ 이를 개선하기 위하여 Burgmayer는¹² viologen 고분자 피막에 작은 탄소입자를 고분자의 무게에 대하여 2:1의 비율로 도입시켜서 그 값을 1000배나 증가시킬 수가 있었다. 이와 같이 고분자 피막내에서 빠른 전자전달은 전기촉매나 광전기화학에서 아주 중요하다.

본 연구에서는 전기 전도성이 $100 \sim 400 \text{ Scm}^{-1}$ 으로 뛰어나며 전기화학적으로 중합이 용이하고 어떠한 용매에서도 안정한 피롤기가¹⁷ *N,N'* 위치에 viologen이온을 포함하는 *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium (BPB)이온을 단량체로 하여 이를 전기화학적으로 중합하여 산화-환원 고분자 피막전극을 제작한다. 이 전극이 갖는 전기화학적 특성, 즉 피막내에서 전자전달 속도와 그 기구, 피막의 전기화학적 활성 자리에 도핑되는 이온종에 따른 전자전달 특성과 촉매효과 및 순환전류전압 특성 등을 조사하여 전극의 산화-환원과정에서 전자전달 속도상수를 조사한다.

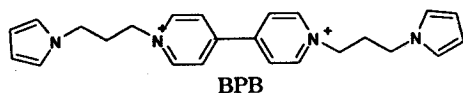
실 험

기기 및 시약. 전기화학적 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법 (cyclic voltammetry: CV)은 100 mVs^{-1} 의 주사속도로 염화은 기준전극 ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) 전위에 대하여 0.00 V에서 1.40 V까지의 전압범위에서 측정하였다. 순환전압전류 실험도 같은 조건에서 행하였다. 백금 전극은 0.1 mm 백금선이나 금선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2~0.3 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연질 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽 (Struers, Denmark; $1 \mu\text{m}$)으로 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 1.0 M 황산수용액에서 전기화학적 세척을 행하면 깨끗한 백금전극이 된다. 유리탄소 (glassy carbon: G.C.) 전극은 지름이 1.01 mm인 흑연 막대를 가운뎃 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 초음파 세척하고 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 전기화학 임피던스의 측정을 위하여 EG & G OP amp (model 5210)와 M398 소프트웨어를

장착하여 사용하였다. X-Y기록계는 Philips (model 8043)제품을 사용하였다.

중류수는 1차 중류한 것을 Millipore Mili Q시스템으로 정제한 고순도 중류수를 사용하였다. 아세트 니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4 Å 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. 모든 측정은 25 °C에서 행하였다.

BPB의 합성. Dalton과 Murray의¹⁸ 방법에 따라서 중합하였다. 100 mL dioxane에 50 mL 아세트산과 22.5 g의 bromopropylamine 그리고 45 g의 아세트산나트륨을 가한 후 저으면서 22.5 g의 3-bromopropylhydrobromide을 가한 다음 140 °C에서 1시간 동안 중류한다. 이를 300 mL 포화 NaCl수용액에 부어 넣은 다음 이를 Na₂CO₃로 중화한 후 CH₂Cl₂에서 추출한다. 이를 포화 NaCl, 포화 Na₂CO₃ 및 포화 NaCl의 순으로 세척하면 기름층을 얻을 수 있다. 이를 MgSO₄ · 2H₂O로 건조시킨 다음 중발 건조시키고 CH₂Cl₂를 흐름제로 하여 silica칼럼에서 정제하면 *N*-(3-bromopropyl)pyrrole을 얻게 된다. 여기에 2.0 M 4,4'-bipyridyl을 100 °C에서 20분간 저으면서 적가한 다음 실온까지 냉각시키고 여과하여 DMF와 CH₃CN으로 세척한다. 이를 진공에서 24시간 건조하고 1 mL의 물에 1 g의 NH₄PF₆를 녹인 용액에 녹여 반응시키면 침전이 생성된다. 이를 여과한 후 물로 세척하고 실온에서 진공으로 48시간 동안 건조시키면 80% 수율의 황갈색 *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium (PF₆)₂; BPB를 얻을 수 있다.



고분자 피막전극의 제작과 측정. BPB의 전기화학적 중합은 질소분위기에서 G.C.(Pt, Au)/1.0 mM BPB, 0.1 M TBAP, CH₃CN/Pt형의 전지로 0 ~ 1.4 V의 전압범위에서 5~10회 정도 순환전압전류법으로 p-BPB를 전기화학적으로 중합한 후 이를 아세톤과 물로 세척하였다. 순환횟수로 피막의 두께를 조

절할 수가 있다. 이는 G.C./p-BPB형의 피막전극이다. 이 전극의 전기화학적 특성을 G.C./p-BPB, phosphate buffer (pH=5.7)/Pt형의 전지로 0.0 ~ -1.10 V의 전압범위에서 0.1 V s⁻¹의 주사속도로 20회 정도 연속적인 CV를 행하여 일정한 파형을 나타낼 때까지 행하여 안정한 고분자 피막을 만든다. 완충용액은 0.1 M 인산염용액에 0.01 M의 인산을 가하여 제조하였다. 순환전압전류법으로 입혀진 피막의 양, 피막내에서 전자전달 속도 및 그 메커니즘을 결정하였다. 회전전극을 이용하여 피막자체의 촉매전류(catalytic current: *icat.*)를 결정하였다. 전기화학적 임피던스(electrochemical impedance spectra: EIS)법으로 전지의 등가회로와 각 변수를 결정하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. 합성된 p-BPB이온의 황갈색의 결정이 85%의 수율로 합성되었으며 여기서 대 이온은 PF₆⁻이온이다. 이에 대한 ¹H-NMR 결과는 용매를 (CD₃)₂SO로 하였을 때¹⁸: δ 9.15(d, 2H, J= 6.4Hz, bpy(2,6), 8.96(d, 2H, J=5.4, Hz bpy(2',6')), 8.61(d, 2H, J=6.3 Hz), bpy(3,5)), 8.50(d, 2H, J= 5.5 Hz, bpy(3',5')), 6.76(t, 2H, J=1.9 Hz, pyr(2,6)), 5.99(t, 2H, J=2.0 Hz, pyr(3,5)), 4.65(t, 2H, J= 7.2 Hz, N⁺-CH₂), 4.05(t, 2H, J=7.0 Hz, pyr-CH₂), 2.50(overlapped DMSO peak, CH₂).

전기화학적 중합. 유리탄소 전극 표면에 중합된 p-BPB 피막전극, 즉 G.C./p-BPB형의 고분자 피막전극의 중합과정을 나타내는 CV결과가 Figure 1이다. 첫째 CV의 0.84 V에서 파물기의 중합반응의 개시 단계가 관측된다. 이 단계는 0.84 V에서 0.96 V로 전압이 CV회수에 따라 증가하고 산화전류 값은 감소하고 있다. 그리고 1.20 V부근의 산화파는 처음 두 CV동안에는 나타나지 않다가 세 번째부터 1.16 V에서 CV회수의 증가에 따라서 1.23 V로 전압값이 커지고 산화전류도 CV회수에 따라서 크게 증가한다. 0.90 V부근의 산화파는 p-BPB의 양극산화에 의한 중합과정으로 CV회수에 따라서 전압의 증가와 전류의 감소는 기질표면에 p-BPB피막이 중합되면서 탄소보다 전도성이 낮은 p-BPB 피막의 양의 증가에

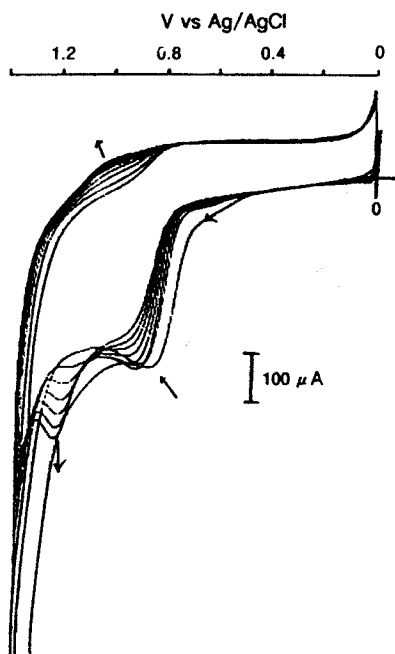


Figure 1. Electropolymerization profile of p-BPB on glassy carbon in 0.1 M TBAP/CH₃CN vs. Ag/AgCl, scan rate: 0.1 V/s.

의하여 중합과정이 어려워지기 때문에 나타나는 결과이다. 또한 1.20 V부근의 산화파는 p-BPB 고분자 가닥 상에 전기화학적 활성자리인 viologen의 두 N⁺ 자리 중에 첫째 것, 즉 기질표면에서 가까운 것이 갖는 산화과정의 특성파이다. 고분자 피막 두께의 증가에 의한 산화전류의 증가가 관측되며 피막이 두꺼워지면서 산화과정이 어려워진다.¹⁸ 그리고 1.40 V부근의 산화파는 viologen의 두 번째 N⁺의 산화에 의한 파로 추측된다. 또한 1.00 V부근의 환원파는 CV회수의 증가에 따라서 7회 이상되면 환원 전류 값이 한계치에 이르고 있다. 이 고분자 피막전극의 산화-환원 특성 즉, CV특성을 Figure 2에 나타내었다. CV과정에서 용액은 인산염 완충용액 (pH=5.7)이고 주사속도가 50 mV/s이다. 두 개의 파가 관측되는데 이는 viologen의 두 N⁺자리의 산화-환원 과정에 해당한다. 즉, V^{2+/+}와 V^{+/0}의 과정이며, 각각의 E°' = -0.40 V와 -0.80 V이다. 두 파의 ΔE_p는 각각 0.02 V와 0 V로 이 전극의 산화-환원 과정에서 가역성이 아주 뛰어나다. 첫째 파가 더 좁고 날카로운 것

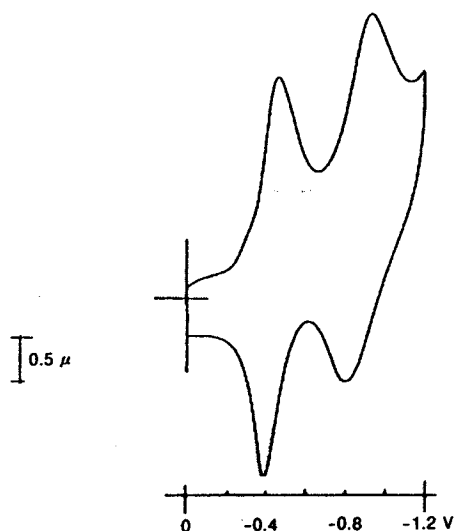


Figure 2. Cyclic voltammograms of p-BPB on glassy carbon in phosphate buffer (pH=5.7) vs. SSCE, scan rate: 50 mV/s.

은 viologen의 두 N⁺ 자리 중에 유리탄소 전극표면에 중합된 부분에 해당한다. 이는 중합될 때에 분자 내의 두 피롤기 중에 전극표면에 반응한 부분에서 가까운 쪽이 보다 잘 배열되며 이로 인하여 보다 선명한 CV결과를 나타냈다고 본다. 그리고 두 번째 파는 전류 값이 보다 크고 파의 모양도 넓게 분포되어 있다. 이는 펜던트 형태로 존재하는 다른 피롤기 쪽의 N⁺에서 전자전달 과정에 해당한다. 전자의 전도가 고분자의 줄기를 따르거나 단량체의 줄기를 따르지 않고 hopping과정에 의하므로 높은 전압영역에서 보다 큰 전류가 흐르게 된다. 그리고 어느 정도 비 규칙적인 분포를 하고 있는 말단 기들로 인하여 분포곡선이 완만하게 나타났다고 본다. -0.25 V에서 관찰되는 약한 환원파는 피롤고분자 가닥 상에 분포된 polaron이나 bipolaron에 의한 것으로 생각된다.

피막 내에서 확산전류의 크기를 보기 위하여 대시간전류법 (chronoamperometry) 한 결과가 Figure 3이다. 이를 Cottrell식¹⁹

$$i = n F A C (D/\pi t)^{1/2} \quad (1)$$

에 따라서 고분자 피막내에서 확산계수를 결정하였다. 여기서 *i*, *n*, *F*, *A*, *D*, *C* 및 *t*는 각각 전류, 반

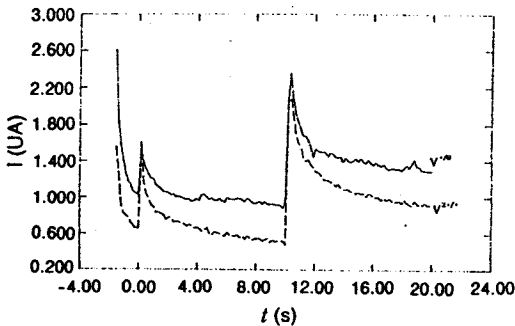
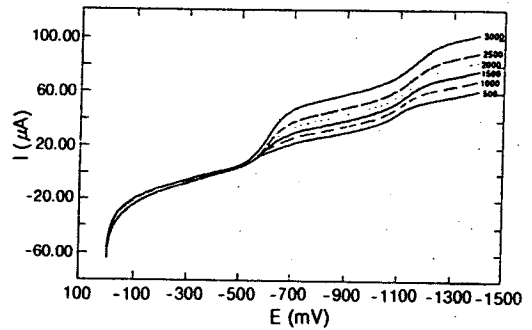
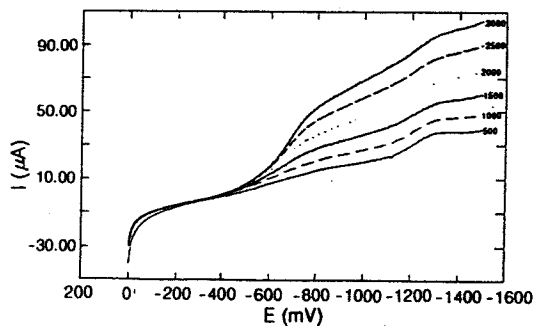


Figure 3. Chronoamperograms of p-BPB on glassy carbon in phosphate buffer (pH=5.7) vs. SSCE, scan rate: 50 mV/s.

용에 관여한 전자수, 파라데이정수, 전극면적, 확산 계수, 전해질농도 그리고 전이시간이다. 첫 환원파 ($V^{2+}/+$)에 대한 대시간전류법에서 개시전압, 1단계 및 2단계 전압은 각각 -0.35, -0.40 및 -0.60 V였고 이 결과로부터 계산한 확산계수는 $1.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이고, 두 번째 파 ($V^{+}/0$)에서 각 단계의 전압은 각각 -0.75, -0.80 및 -0.95 V였으며 확산계수는 $4.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다. 이는 고분자 피막내의 좁은 공간에서 산화-환원 과정에 의한 대이온의 도핑/탈도핑에 해당하는 과정이므로 그 값이 크게 나타나는 것이다. 이 결과로부터 첫 번째 환원과정에서 도판트 이온의 확산이 두 번째 과정에서 보다 3.6배 크다. 따라서 환원되는 과정에서 viologen의 전기화학적 활성 자리인 N^+ 에 포함되어 있는 도판트 이온이 떨어져 나가게 되며 이 해리과정을 용이하면 확산계수가 크다. 따라서 $V^{2+} \rightarrow V^+$ 보다도 $V^+ \rightarrow V^0$ 로 환원되는 과정에서 도판트 이온인 PO_4^{3-} 의 해리과정이 상대적으로 어려워지기 때문에 일어나는 현상이다. Figure 2의 CV에 나타난 것처럼 첫째 파는 두 번째 것보다 FWHM값이 0.14와 0.20 V로 0.06 V 작으며 파의 분포도 산화와 환원과정이 분명한 대칭성을 갖고 있다. 이는 단량체의 두 피롤기중에 기질의 표면에 중합된 피롤기가 위치한 방향에 고분자 피막이 보다 잘 배향되어 있기 때문에 나타나는 현상이다. Figure 4는 G.C./p-BPB형의 전극을 인산염 완충용액 (pH=5.7) (a)와 LiClO_4 수용액에서 행한 RDE (rotating disk voltammograms) 결과이다. 두 단계로 환원과정이 진행되며 각 단계의 한계전류값들을 이용하여



(a)



(b)

Figure 4. Rotating disk voltammograms of p-BPB on glassy carbon in (a) phosphate buffer (pH=5.7) and (b) 0.1 M LiClO_4 aq. vs. SSCE, rotating rate: 500, 1000, 1500, 2000, 2500, and 3000 rpm.

Koutechy-Levich 식인²⁰ (2)식에 따라 도시한 결과가 Figure 5이다.

$$1/i_1 = 1/nFAc^*k\Gamma + 1/0.620nFAD^{2/3}\nu^{1/6}c^*\omega^{1/2} \quad (2)$$

여기서 i_1 , n , F , A , c^* , k , Γ , D , ν 및 ω 는 각각 한계전류, 반응에 관여한 전자수, 파라데이 상수, 전극면적, 전해질 농도, 속도상수, 피복율, 확산계수, 동역학적 점성도 그리고 각 속도이다. Figure 5(a)는 (2)식을 만족하지 않는다. 따라서 이 용액계에서는 G.C./p-BPB형의 전극이 산화-환원 과정에서 촉매작용이 없음을 알 수 있다. 그러나 Figure 5(b)에서는 이 식을 만족한다. 이는 p-BPB 고분자 피막내의 전기화학적 활성자리에 도판트 이온인 ClO_4^- 가 포함할 때에 입체적인 장애가 적은 Li^+ 이온이 주위에

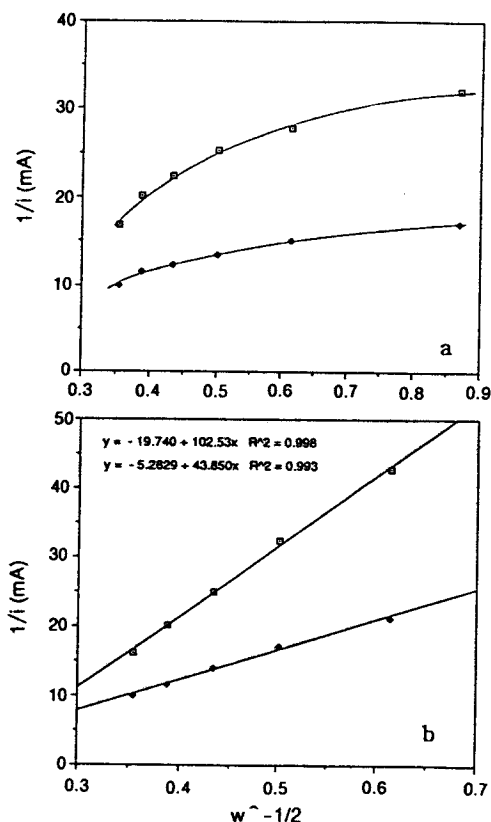


Figure 5. Koutecky-Levich plots of p-BPB on glassy carbon in phosphate buffer (pH=5.7) and 0.1 M aq. LiClO_4 .

분포되어 있어서 전자전달 과정이 확산에 영향을 받기 때문에 나타난다고 본다.

전자전달 속도상수. G.C./p-BPB전극을 인산염 완충용액내에서 주사속도 (ν)를 100~3000 mV 범위에서 CV를 조사하고 각파의 형식전위와 봉오리전압의 차이, $(E^{\circ'} - E_{pc})$ 와 $(E^{\circ'} - E_{pa})$ 에 대하여 $\log \nu$ 를 Figure 6으로부터 계산한 결과가 Table 1이다. 이 결과를 다음의 Laviron식에²¹ 따라 도식한다.

$$(E^{\circ'} - E_p) = 2.303 RT / anF \log (anF / k_s RT) + 2.303 RT / anF \log \nu \quad (3)$$

그 결과가 Figure 7이며, 이 그림의 기울기로부터 전자전달 계수인 α 를 구하고 절편으로부터 k_s 를 결정하였다. $V^{2+/+}$ 와 $V^{+/0}$ 과정에서 k_s 는 57.53 s^{-1} 과

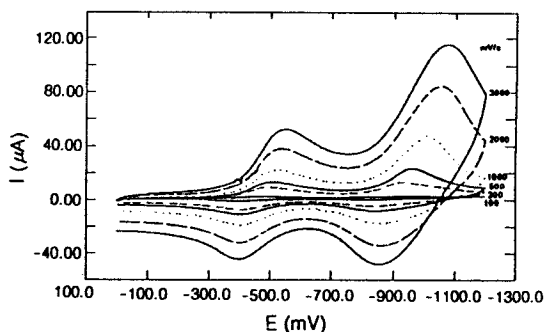


Figure 6. Voltammograms of p-BPB on glassy carbon in phosphate buffer (pH=5.7) vs. SSCE, scan rate: 100, 300, 500, 1000, 2000, and 3000 mV/s.

Table 1. The Impedance Data of Gr/Poly-*N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-bipyridinium Ion Electrodes at Various Electrolyte Solutions

electrolyte	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	C_{dl} ($\times 10^{-4}$ F)
LiClO_4	393.7	22.63	0.794
NaClO_4	216.0	16.81	1.020
KClO_4	183.6	12.44	2.512
phos. buff.	192.0	11.36	1.259

2.63 s^{-1} 이었다. 이와 같이 유리탄소 전극표면에서 가까운 쪽의 산화-환원 과정이 더 용이하며 전자전달 속도도 22배나 크게 나타났다. 그러나 이 값은 Wu 등의¹⁸ 결과보다는 50배 이상 낮은 값이다. 이는 고분자 피막상의 전기화학적 활성자리에 도핑된 음이온, 즉 도판트 이온 중에 따라 크게 영향을 받는 피롤고분자 피막의 전기화학적 특성에 기인된다. 인산이온과 ClO_4^- 이온이 공존할 때 후자가 주된 도판트로 작용하며, 이 경우 피막의 전도도는 크지만 피막 자체의 기공은 크게 수축하게 된다. 따라서 도판트 이온의 도핑/탈도핑 과정이 어려워지게 되고 전극의 수명도 제한된다.¹⁷ 따라서 전자전달 반응의 속도상수 값은 작지만 이온의 확산계수는 $1.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 아주 큰 값을 갖는 결과로 보아 피막의 내부로 도판트의 이동이 용이하다. 그러므로 도판트 이온이 PO_4^{3-} 나 HPO_4^{2-} 인 고분자 피막은 CV특성이 좋고 20회 이상으로 사용이 가능한 전극이 된다.

임피던스 스펙트럼. Figure 8은 G.C./p-BPB, electrolyte/Pt형의 전지에서 측정된 임피던스 결과이다. 사용된 전해질은 인산염 완충용액 (pH=5.7)

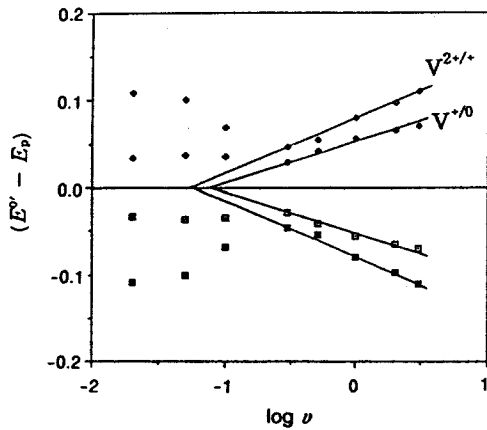


Figure 7. Plot of $(E^v - E_p)$ vs $\log v$ (Laviron plot) for p-BPB on glassy carbon in phosphate buffer (pH=5.7).

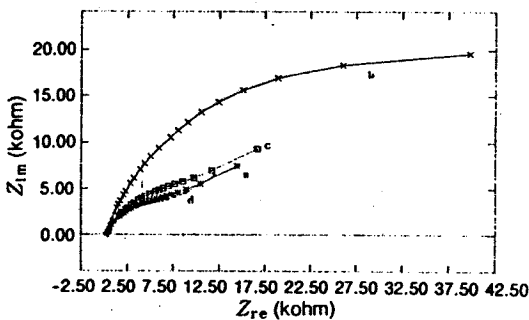


Figure 8. Impedance spectra in Nyquist presentation obtained from the voltammograms of p-BPB on glassy carbon in (a) phosphate buffer (pH=5.7), (b) 0.1 M aq. LiClO_4 , (c) 0.1 M aq. NaClO_4 , and (d) 0.1 M aq. KClO_4 .

을 포함하여 양이온의 영향을 보기 위하여 전도성이 좋은 도판트 이온인 파염소산 이온을 공통이온으로 한 LiClO_4 , NaClO_4 및 KClO_4 를 선택하였다. 각각에 대한 측정 결과는 Table 1과 같다. 용액의 저항(R_s)과 전자전달 저항(R_{ct})은 양이온의 크기에 따라서 감소한다. 이는 도판트로 작용하는 ClO_4^- 이온이 산화-환원 고분자 피막의 고분자 가닥상에 분포된 전기화학적 활성자리에 포함할 때 그 형태는 $\text{p-BPB}^{++} \cdots \text{ClO}_4^- \cdots \text{Li}^+$ 으로 전해질의 양이온이 고분자 피막의 좁은 기공 내에 공존하게 될 수 있어서 음이온의 전하를 감소시키게 될 수 있다. 따라서 이온의 크기가 작고 전하밀도가 큰 순으로 용액의 저항과 전

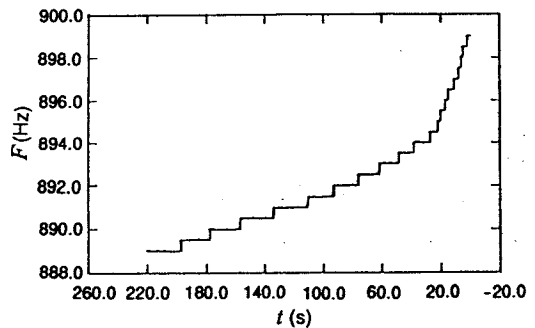
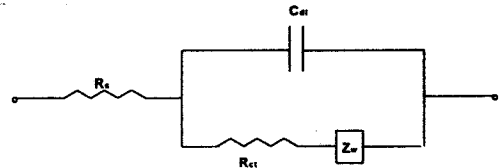


Figure 9. Time dependence of the frequency change of a quartz crystal resonator for the electropolymerization of p-BPB on Au.

자전달저항 값이 크게 나타났다. 이중층의 용량은 K^+ 이온일 때가 가장 큰 값이다. 이 때의 피막표면적이 가장 크다. 이 고분자 피막전극의 등가회로는 Warburg항을 포함하고 그 형태는 다음과 같다.



LiClO_4 를 전해질로 사용하였을 때 G.C./p-BPB 전극의 편극현상이 가장 크다. 따라서 피막자재를 통한 전도가 어렵게 되고, 이로 인하여 높은 전압을 부가할 수가 있으므로 전극자재가 촉매적 활성을 갖게 된다. 이는 Figure 4(b)의 결과와도 일치한다.

Quartz Crystal Microbalance. Figure 9는 p-BPB 이온을 quartz/Ti/Au로 된 판 위에 전기화학적으로 중합할 때의 진동수의 변화($\Delta F(\text{Hz})$)를 시간(s)에 대해 나타낸 결과이다. 이 때 중합조건은 단량체 농도를 2.0 mM 농도로 하고 전해질용액은 0.1 M TBAP/ CH_3CN 이었으며, 0~+1.50 V (vs Ag/AgCl)의 전압범위에서 3회 CV를 행한 결과이다. 중합된 고분자의 양은 진동수의 차이 10.1 Hz이다. 따라서 중합된 p-BPB의 양은 (4)식에서 계산되며, 220초 동안에 중합된 양은 2.458 g이고 이는 $3.70 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에 해당한다. 이 양은 CV의 횟수로 그 양을 조절할 수가 있다. Table 2는 Figure 9의 결과를 시간(s)에 대한 질량변화(Δm)를 나타낸 것이다. 이 결과를 1 차반응 속도식에 따라 결정된 중합반응의 초기 6초

Table 2. The Profile of Mass Changes vs. Time (s) for Polymerization of *N,N'*-bis(3-pyrrol-1-yl-propyl)-4,4'-Bipyridinium Ion

time (s)	<i>F</i> (Hz)	$\Delta F(f_o - f)$	Δm	$\log(\Delta m)$
0	899.1			
3.95	898.5	0.6	0.1475	-0.8312
5.37	898.0	1.1	0.2704	-0.5680
7.15	897.5	1.6	0.3933	-0.4053
10.36	897.0	2.1	0.5162	-0.2872
14.27	896.5	2.6	0.6391	-0.1944
16.40	896.0	3.1	0.7620	-0.1180
19.61	895.5	3.6	0.8849	-0.0531
21.74	895.0	4.1	1.0078	0.0034
26.37	894.5	4.6	1.1307	0.0533
35.97	894.0	5.1	1.2536	0.0982
47.00	893.5	5.6	1.3765	0.1388
56.97	893.0	6.1	1.4994	0.1759
71.55	892.5	6.6	1.6223	0.2101
86.85	892.0	7.1	1.7452	0.2418
105.4	891.5	7.6	1.8681	0.2714
129.9	891.0	8.1	1.9910	0.2991
154.1	890.5	8.6	2.1139	0.3251
171.9	590.0	9.1	2.2368	0.3496

동안의 속도상수는 $1.31 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이고 그 이후 20초까지는 $2.59 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 이다. 이와 같이 초기와 반응속도가 시간에 경과함에 따라서 감소하는 것은 먼저 중합된 BPB 고분자 피막 층의 낮은 전도성에 의하여 저항성분이 증가하게 되며 이로 인하여 반응속도에 감소가 일어났다고 본다. Figure 10은 Au/p-BPB, 0.1 M NaClO₄, CH₃CN/Pt 형의 QCM용 셀로 p-BPB 피막의 EQCM을 조사한 결과로 3회의 CV동안에 진동수의 변화를 본 것이다. 각 단계마다 진동수의 차이는 각각 10.7, 6.8 및 7.0 Hz이고 이를 질량변화로 환산하면 각각 2.63, 1.67 및 1.72 g이 된다. 이는 p-BPB 피막내의 전기화학적 활성자리에 회합된 ClO₄⁻이온의 도핑/탈도핑 과정에 의한 것이다. 첫 단계에서 포텐셜 변화에 따라 도핑/탈도핑하는 ClO₄⁻이온의 수의 계산은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta m &= 10.7 \text{ Hz} \times 9.10 \times 10^{-8} \text{ gHz}^{-1} \text{ cm}^{-2} \\ &= 9.737 \times 10^{-7} \text{ gcm}^{-2} \end{aligned} \quad (4)$$

중합된 고분자의 피복을 $\Gamma = 3.25 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$

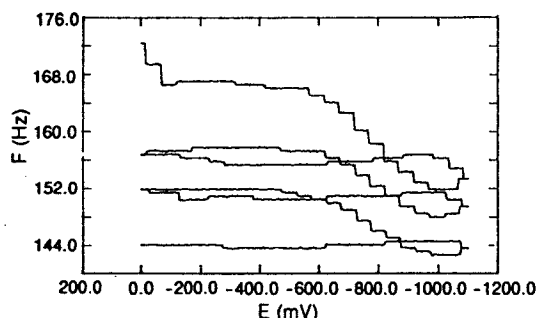


Figure 10. The frequency changes vs. potential curves of the p-BPB on Au in phosphate buffer (pH=5.7) vs. SSCE, scan rate: 50 mV/s.

이므로 $2.996 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 이온이 도핑/탈도핑 과정에 관여하였다. 이는 중합된 p-BPB 2.63 g, 즉, $3.96 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 고분자 피막에서 일어나는 과정이다. 마찬가지로 둘째와 셋째 단계에서도 각각 1.904×10^3 과 $1.96 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 이온이 관여하였다.

결론

단량체인 p-BPB 이온의 PF₆⁻염을 합성하고 이를 전기화학적으로 유리탄소 전극표면에 전기량을 조절하여 3~4겹정도 중합하였다. 이 전극의 산화-환원 활성은 고분자 가닥상의 viologen에 의하여 V^{2+/+}와 V^{+ /0}로 인산염 완충용액 (pH=5.7)에서 각각의 형식전위 E^{o'}가 -0.41 V와 -0.81 V (vs. SSCE)이다. 이 p-BPB 피막 내에서 첫 환원파 (V^{2+/+})에 대한 대시간전류법에서 개시전압, 1단계 및 2단계 전압이 각각 -0.35, -0.40 및 -0.60 V였을 때 확산계수는 $1.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이고, 두 번째파 (V^{+ /0})에서 각 단계의 전압은 각각 -0.75, -0.80 및 -0.95 V였으며 확산계수는 $4.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이었다. 고분자 피막 내에서 전자전달 속도상수는 V^{2+/+}와 V^{+ /0}단계에서 각각 57.53과 2.63 s⁻¹으로 첫째단계가 22배나 큰 값을 보이고 있다. 이 값은 phosphate/NaClO₄로 만든 pH=5.7인 완충용액에서 값보다는 작은 값이다. 그러나 피막자체의 redox특성은 보다 뛰어났다. 이 피막의 전자전달 저항은 적용된 전해질의 대이온에 크게 영향을 받는다. 즉, ClO₄⁻이온을 공통으로 하는 LiClO₄, NaClO₄ 및 KClO₄와 인산염 완충용액에

서 도판트인 ClO_4^- 와 PO_4^{3-} 이외에 양이온인 Li^+ , Na^+ 및 K^+ 의 영향도 받아서 그 값이 각각 22.63, 16.81, 12.44 및 11.36 $\text{k}\Omega$ 으로 크게 나타났다. 따라서 PO_4^{3-} 이 도핑되었을 때가 ClO_4^- 일 경우보다 전자 전달이 더 용이하다. EQCM법으로 측정된 중합반응 속도상수값은 $1.31 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 인 일차반응이다. 이와 같이 G.C./p-BPB형의 전극이 PO_4^{3-} 로 도핑된 경우가 ClO_4^- 와 PO_4^{3-} 의 경우보다 CV과정에서 안정하고 20 회 이상 사용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. M.-C. Pham, P.-C. Lacaze, and J.-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **99**, 91 (1979).
2. A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111 (1980).
3. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, and G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 854 (1979).
4. P. Denisevich, H. D. Abruna, C. R. Leidner, T. J. Meyer, and R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **21**, 2135 (1982).
5. P. J. Peerce and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **114**, 6641 (1980).
6. S. K. Cha and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **62**, 274 (1990); S. K. Cha, B. K. Ahn, Jung-Ui Hwang, and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **65**, 1564 (1993).
7. C. Degrand and L. L. Miller, *J. Electroanal. Chem.*, **117**, 267 (1981).
8. C. Degrand and L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5728 (1980).
9. C. Degrand and E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **117**, 283 (1981).
10. W. J. Albery, M. J. Eddowes, K. J. Hall, and A. R. Hillman, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 654 (1980).
11. D. C. Bookbinder and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5123 (1980); W. A. Bruce and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 74 (1982).
12. P. Burgmayer and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 335 (1982).
13. H. D. Abruna and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6898 (1981).
14. D. C. Bocasly, J. A. Bruce, R. N. Dominy, N. S. Lewis, and M. S. Wrighton, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **77**, 6280 (1980).
15. K. W. Willman and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 211 (1982).
16. T. Ikeda, C. W. Leidner, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7422 (1981).
17. S. K. Cha, *J. Polymer Sci., Part B*, **35**, 165 (1997); T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymer", vol. 1, chp. 3, Marcel Dekker Inc., 1986; S. K. Cha, J. J. Chung, E. H. Park, C. K. Cha, and H. D. Abruna, *J. Mat. Sci.*, **28**, 6115 (1993).
18. E. F. Dalton and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6383 (1991); Q. Wu, G. D. Storrer, F. Pariente, Y. Wang, J. P. Shapleigh, and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **69**, 4856 (1997).
19. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists", chp. 4, John Wiley & Sons, 1974.
20. V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", chp. 4, Prantice Hall, 1962; S. K. Cha, *Polymer(Korea)*, **22** (3), 400 (1998).
21. E. J. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 19 (1979).