

폴리아닐린의 이차도핑과 전기화학적 특성

박종호* · 이상훈 · 김지윤 · 조영일†

연세대학교 화학공학과, *신에너지 · 환경시스템 연구소
(2002년 3월 28일 접수, 2002년 10월 14일 채택)

The Electrochemical Characteristics and Secondary Doping Effects of Poly[Sodium 4-Styrenesulfonate] Doped Polyaniline

Jong-Ho Park*, Sang-Hun Lee, Ji-Yun Kim and Yung-Il Joe†

Department of Chemical Engineering, *New Energy and Environment System Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 28 March 2002; accepted 14 October 2002)

요 약

본 연구에서 PSS로 도핑된 EB와 LEB 형태의 폴리아닐린 필름을 ITO전극위에 *m*-cresol, chloroform 혼합용액을 도포시켜 제조하였다. UV 실험결과로부터 *m*-cresol에 의한 이차 도핑 효과를 확인 할 수 있었으며, *m*-cresol의 양이 증가할수록 폴리아닐린 필름의 전도도는 증가하였다. 이차도핑에 의한 전도도 향상은 제조된 폴리아닐린과 *m*-cresol의 상호작용에 의한 것으로 판단된다. 폴리아닐린의 전기화학적 실험결과 LEB로 제작된 폴리아닐린 전극의 산화 · 환원 피크 전류는 EB로 제작된 폴리아닐린 전극보다 더 크고 가역적인 것을 CV를 통해 구할 수 있었다. 또한 전하전달 저항은 *m*-cresol의 양이 증가할수록 감소하였으며, LEB/PSS 전극의 전하 전달 저항 값이 EB/PSS 전극보다 작았다. 이것은 CV에서 얻은 경향과 일치하였다. 제조된 폴리아닐린 전극 모두 이중층 용량과 용액저항은 일정하였으며, 용액저항은 주파수에 무관한 인자임을 알 수 있었다. 또한 PSS로 도핑된 폴리아닐린은 가상적인 n형 전도성 고분자의 특성을 나타내었다.

Abstracts – In this study, the polyaniline films of emeraldine base(EB) and lucoemeraldine base(LEB) form chemically doping with poly(sodium-4 styrenesulfonate, PSS) were prepared by casting the mixed solution of chloroform and *m*-cresol on ITO(indium tin oxide) electrode. By analyzing UV-vis spectra of the mixed solutions, the effects of the secondary doping by *m*-cresol were obtained. And the conductivity of polyaniline film was increased with increasing *m*-cresol content. The results suggest that the improvement of conductivity obtained by secondary doping results primarily from interaction of polyaniline and *m*-cresol. As the results of analyzing cyclic voltammograms, it was known that the redox peak currents of polyaniline electrode prepared from LEB were larger and more reversible than those of polyaniline electrodes prepared from EB. The charge transfer resistances(R_{ct}) of polyaniline electrodes were reduced with increasing *m*-cresol content, and LEB/PSS electrodes were smaller than EB/PSS electrodes. This result agrees to the analysis of the redox peak current of cyclic voltammograms. The solution resistance and the capacity of electrical double layer almost unchanged in all prepared polyaniline electrodes. It was confirmed that solution resistance was independent of frequency factor in AC impedance spectra. Also the polyaniline film doping with PSS was revealed pseudo n-type characteristics of conducting polymer.

Key words: Polyaniline, Secondary Doping, Cyclic Voltammogram, Charge Transfer Resistance

1. 서 론

전형적인 π 전자 공역계 전도성 고분자로는 폴리아세틸렌 막이 전해 과정에 의해 이온의 도핑 · 탈도핑이 용이하게 이루어진다고 가장 먼저 알려졌지만 대부분의 전도성 고분자는 불용성이어서 가공이 어렵고 열이나 주위의 환경에 불안정한 단점이 있다[1, 2].

이에 비해 폴리아닐린은 상온에서 높은 전도도를 가지며, 또한 공기

중에서의 안정성으로 인하여 관심을 모으고 있어 electrochromic 디스플레이, Schottky 다이오드, 경량 전지와 같은 전기적인 장치로의 흥미로운 응용과 결과로 많은 연구들이 수행되어져왔다. 폴리아닐린은 화학적 또는 전기 화학적으로 합성 할 수 있는데 전기 화학적 중합 방법은 0.8 V 대 SCE 이상의 positive 전위에서는 산 존재 시 폴리아닐린의 분해가 일어나고 폴리아닐린의 불용해성과 불용용성 때문에 많은 양의 필름을 제조하기가 어려운데 반해, 화학적 중합은 counter ions(도펀트 ions)을 바꿈으로써 일반적인 용매에 녹는 폴리아닐린을 대량 생산할 수 있으며 가공성이 우수하여 주목을 받고 있다[2-4].

p형 도핑의 폴리아닐린 전극을 이용한 리튬 이차전지는 전압은 높지

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: joeyi@yonsei.ac.kr

만 층·방전 과정에서 전해액 농도가 변하기 때문에 비교적 많은 전해액을 필요로 한다. 이에 비해 n형 폴리아닐린 전극을 이용한 리튬 이차전지는 전압은 낮지만 도핑·탈도핑 되는 이온이 양이온이기 때문에 전해액의 농도가 일정해서 전해액이 많이 요구되지 않는다. 따라서 거대음이온(polyanion)을 도펀트로 폴리아닐린에 이용한다면 p형 도핑된 전극 특성이 n형 도핑 특성을 나타내며 고분자가 갖는 경량, 유연성 있는 고에너지 밀도의 고분자 리튬 이차전지의 제작이 가능할 것이다. 즉 이 원리는 폴리아닐린을 정극 재료로 사용하는 리튬전지 시스템에서 전하 보상을 위해 부극(anode)에서 생산되어지는 리튬 양이온을 정극(cathode)에서 사용하여 에너지 밀도의 증가를 가져온다는 것에 기초한다[3-7].

폴리아닐린은 도펀트 이외에 용매를 변화시켜 전도도를 향상시킬 수 있다. 상대적으로 적은 양으로 전도성 고분자의 전기적, 광학적, 자기적 또는 구조적 성질의 변화가 크게 일어나 결과적으로 전도도의 큰 증가를 일으키는 물질을 일차 도펀트라고 한다면, 이차 도펀트는 일차 도핑된 고분자에 적용하는 경우 'inert'한 물질이며 이차 도펀트를 제거하여도 일차 도핑된 성질은 물론 새롭게 향상된 성질이 계속 유지되는 점에서 일차 도펀트와 차이점이 있고, 고분자의 전도도가 한 단계 더 증가된다고 Macdiarmid 등[8]이 보고하였다. 이것은 극성 골격을 갖는 폴리아닐린이 극성인 용매와 더 쉽게 반응할 수 있어 폴리아닐린의 링 확대를 촉진시킨다. 이것에 의해 폴리아닐린 전도도 향상을 기대할 수 있다.

Fig. 1과 같이 폴리아닐린은 환원형 단위와 산화형 반복단위에 의해 3가지 산화상태의 폴리아닐린 구조를 갖는다. 폴리아닐린의 산화 상태는 Y의 값이 감소함에 따라 연속적으로 증가하는 상태가 되며 Y=0 일 때 완전 산화된 poly(paraphenyleneamine)이며 pernigraniline base 라고 한다. Y=0.5 일 때 50% 산화된 poly(paraphenyleneamineimines)을 폴리아닐린의 emeraldine base(EB)라 하고, Y=1 일 때 완전 환원된 poly(paraphenyleneamine) 폴리아닐린의 lucoemeraldine base(LEB)라고 한다 [1, 6-10].

대부분 폴리아닐린의 도핑은 pH 2 이하의 산성용액에서 이루어지고 있으며, 전기화학적 평가 역시 Brønsted 산 용매에서 이루어지고 있다. 이것은 폴리아닐린 산화환원 과정에서 수소 양이온이 전기화학적 성질에 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있다[7, 14].

본 연구에서는 p형 전도성 고분자인 폴리아닐린을 polyanion인 poly(sodium-4 styrenesulfonate, PSS)를 도펀트로 화학적인 방법으로 도핑하여 n형 특성을 갖는 폴리아닐린 전극을 제조하고자 하며, 폴리아닐린을

m-cresol/chloroform 혼합 용매를 이용한 폴리아닐린의 이차도핑을 유도하여 전도도 향상을 도모하고 수소 양이온이 없는 용매에서의 전기화학적 특성을 파악하고자 한다. 또한 대부분의 폴리아닐린의 도핑은 EB를 산(camphorsulfonic acid; CSA, dodecylbenzene sulfonic acid, HCl) 등으로 처리하여 금속성 전도성을 갖는 필름을 제조하고 있으나, LEB 형태의 폴리아닐린 도핑 예는 찾아보기 어렵다[7-11, 14]. 따라서 본 연구에서는 EB 및 LEB의 산에 의한 도핑의 특성과 제조된 필름상의 폴리아닐린의 전기화학적 산화·환원 과정 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 실험물질

본 실험에 사용한 폴리아닐린(PANI)으로 emeraldine base(EB)(Aldrich Co.)를 정제 없이 사용하였고, EB를 phenyl hydrazine으로 섞어 완전환원 반응이 일어나도록 1시간 동안 방치한 후 에틸에테르로 세척, 여과한 leucoemeraldine base(LEB)를 사용하였다. 도펀트로는 poly(sodium 4-styrenesulfonate: PSS)(Aldrich Co.)를 사용하였고 용매는 m-cresol과 chloroform(각각 99% 시약등급)를 사용하였다. CV와 임피던스 측정용 전해질로는 LiClO₄(Acros Co.)와 용매는 acetonitrile 및 propylene carbonate를 사용하였다.

2-2. 폴리아닐린 전극제조

폴리아닐린을 도핑하기 위해서 LEB, EB 0.002 mol(tetramer 기준)과 도펀트인 PSS 0.004 mol을 m-cresol과 chloroform의 혼합비(100% 70%, 40%, m-cresol)를 변화시킨 혼합용매에 각각 8시간정도 녹인 후 이 혼합용액을 각각 18시간동안 반응시켜 40 ml의 폴리아닐린 도핑 용액을 제조하였다. 녹지 않은 폴리아닐린을 녹이기 위해 ultra sonic으로 약 2시간 정도 처리하였다.

제조된 폴리아닐린 도핑 용액 각각을 2×3 cm² 크기의 ITO(Indium tin oxide) 전극위에 4 cm²의 면적에 도포 하였고, 나머지 부분을 테프론 테이프로 백금 리드선과 용액과의 접촉을 차단하였다. ITO 표면의 유기물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol에 KOH를 포화시킨 용액으로 세척하였으며 제조된 폴리아닐린 전극의 용매를 제거하기 위해서, 진공건조기에서 70 °C로 5시간이상 방치하여 필름상의 폴리아닐린 전극을 제조하였다. 폴리아닐린 EB, LEB에 PSS를 도핑시켜 제조된 전극을 이후에는 EB/PSS, LEB/PSS 전극으로 명하기로 한다.

2-3. 폴리아닐린 전극의 전기 화학적 특성평가

폴리아닐린의 이차도핑의 유무를 확인하기 위해 m-cresol과 chloroform 혼합용매에 용해된 EB/PSS, LEB/PSS 용액을 UV(UV-160, Shimadzu)로 흡광도를 측정하였다.

전도도 측정은 four-probe method를 이용하였다. 실험장치는 Fig. 2에 서처럼 실험실에서 제작된 four-probe meter를 사용하였는데 four probe의 끝은 침형으로 되어있으며 두께는 0.1 mm이었다. 폴리아닐린 전극과의 접촉을 용이하기 위해 탐침끝은 스프링 장치가 되 있으며 probe의 간격은 2 mm로 직선으로 제작되었다.

측정 장치로 외부의 2개 단자에는 Bi-Potentiostat(AFRDE5, Pine Instrument Co.)로 연결하여 일정한 전류를 유지시켰으며, 시료 중앙의 2개의 단자에 multimeter(YOKOGAWA 7562)를 연결하여 전압을 측정하여 Pauw equation[4]으로 전도도를 계산하였다.

제작된 폴리아닐린 전극의 CV 측정용 셀은 3 전극실로 제작하였다. 대극실과 작용전극실 사이에는 glass frit로 대극실에서 일어나는 반응물이 혼합되는 것을 방지하였으며, 작용전극과 참조전극 사이에는 용액 저항을 최소화하기 위해 luggin capillary를 사용하여 제작되었다. 참조전극으로는 Ag/AgCl(TOA electronics Ltd.)을 사용하였고 대극으로는

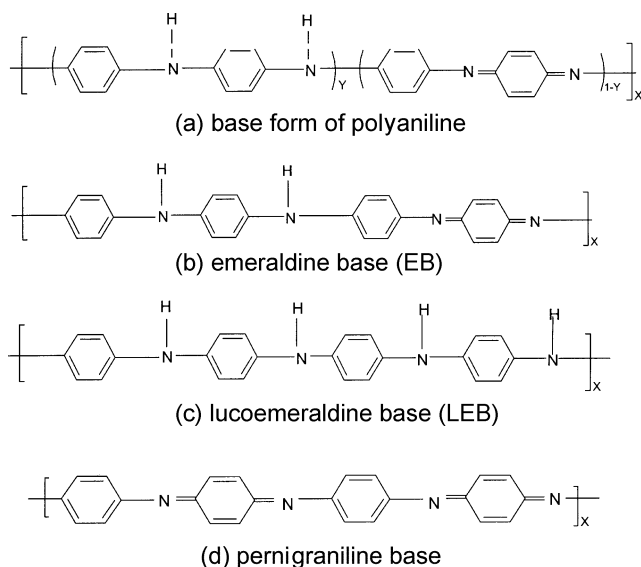


Fig. 1. Schematic chemical structures of various polyaniline.

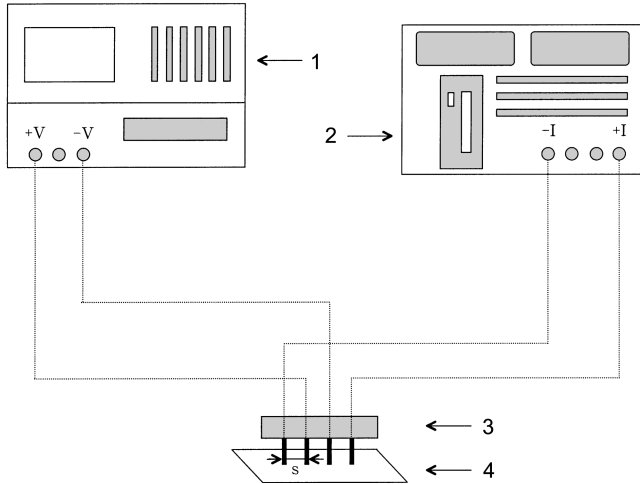


Fig. 2. Schematic diagram of conductivity measurement equipment.

백금코일을 사용하였다[12].

이온의 도핑 · 탈도핑 과정을 확인하기 위해서, 0.1 M LiClO₄/acetonitrile과 0.1 M LiClO₄/propylene carbonate 전해액을 사용하여 CV를 측정하였다. 전류-전압도는 potentiostat(WENKING PGS 81)로 전위를 주사하였고 응답전류는 X-Y recorder(Yokogawa 3025)로 측정하였다[12].

임피던스 측정은 각각의 도펀트와 혼합용매 변화에 따라 제작된 EB/PSS, LEB/PSS 전극에 대하여 PSS 도핑된 전극은 전해액으로 0.1 M LiClO₄/acetonitrile 사용하여 3전극실에서 행하였다. 임피던스 측정 실험은 IM6(ZAHNER Co.)를 사용하여 주파수영역 0.01 mHz-10 kHz, 교류신호 ±5 mV를 인가하여 실험하였다. 인가전위는 각 전극의 개회로 전압(open circuit voltage)으로 설정하였으며, 3전극계로 Ag/AgCl 참조 전극에 대하여 측정하였다. 실험에 의해 측정된 임피던스 값은 Randle 등가회로 모델을 이용한 매개변수로 전하전달저항(R_{ct})과 전기이중층 용량(C_{dl}), 용액저항(R_s)은 각각의 전극에 대하여 CNRLS(Complex Nonlinear Regression Least Squares)를 수행하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. UV-vis 및 conductivity 측정결과

UV-vis 분석은 전도성 고분자의 주 사슬의 구조와 도핑 상태를 조사하는데 사용되어졌다. Fig. 3은 혼합용매의 *m*-cresol의 부피비를 변화시켜 제조한 도핑 용액의 UV-vis 흡광도 곡선을 나타낸 것이다. 폴리아닐린(EB, LEB)에 폴리아니온인 PSS를 도펀트로 사용했을 때 800 nm 이상의 파장에서 free-carrier tail을 관찰 할 수 있었다. 이것은 도핑되기 전의 폴리아닐린의 back bone 구조가 compact한 구조에서 도핑된 후 expanded 된 구조로 바뀌어 전자가 비편재화 되고 전도성을 띠게 되었다는 의미라고 생각되어진다[1]. 또한 *m*-cresol의 부피비가 40%에서 100%로 변화되면서 free-carrier tail의 높이가 더 커지는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 *m*-cresol과 CSA의 solvation 결과 폴리아닐린의 사슬의 선형화가 증가하여 초기의 compact coil에서 expanded coil로의 구조가 변화하여 전도도가 증가한다는 MacDiarmid 연구 결과와 일치한다[1]. 이것은 CSA와 *m*-cresol의 상호작용처럼 PSS와 *m*-cresol와의 상호작용에 의한 이차도핑의 효과라고 생각된다.

Fig. 4는 혼합용매의 부피비를 변화하여 제조한 폴리아닐린 EB/PSS, LEB/PSS 전극의 전도도를 4전자법으로 측정 한 결과를 나타낸 그림이다. EB/PSS 전극은 혼합용매의 *m*-cresol 부피비가 40%에서 100%로 증가할수록 전극의 전도도는 2.10 mS/cm에서 4.55 mS/cm로 증가하였다. 또한 LEB/PSS 전극은 *m*-cresol의 부피비가 증가할수록 폴리아닐린 전

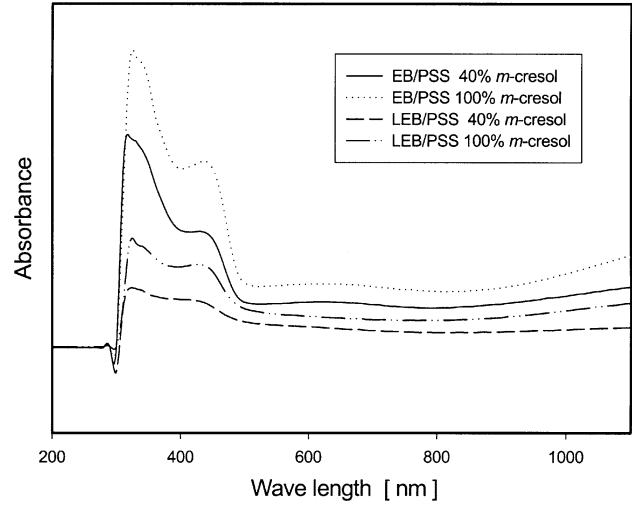


Fig. 3. UV-vis spectra for EB/PSS and LEB/PSS with various solvent mixing ratio.

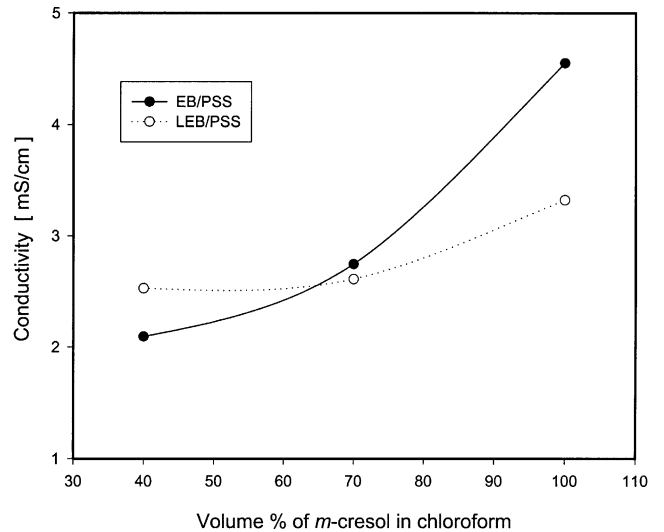


Fig. 4. The conductivity of EB/PSS and LEB/PSS with volume % of m-cresol in chloroform.

극의 전도도는 2.53 mS/cm에서 3.32 S/cm으로 증가하였다. Camphorsulfonic acid(CSA)를 도펀트로 사용하여 제조된 폴리아닐린 전극의 전도도는 *m*-cresol의 부피비가 40%에서 100%로 증가함에 따라 EB/CSA 전극은 16.5 mS/cm에서 45.6 mS/cm로 LEB/CSA 전극은 4.47 mS/cm에서 10.0 mS/cm으로 증가하였다. 위의 결과로부터 도펀트의 크기가 큰 PSS의 경우 이차도핑에 의한 도펀트의 이동도는 크기가 작은 도펀트인 CSA의 경우보다 상대적으로 작고 *m*-cresol에 의한 영향을 덜 받는 것으로 여겨진다. 그러나 폴리아니온을 일차 도펀트로 사용하였을 경우 역시 용매의 상호작용에 의한 이차도핑 효과를 얻을 수 있다는 것을 UV-vis 분석결과에 이어서 확인 할 수 있었다.

3-2. 전류-전압도

Fig. 5는 혼합용매의 부피비에 따라서 제작된 폴리아닐린 EB/PSS 전극의 CV(cyclic voltammetry)를 나타낸 것이다. 전위 주사속도 v는 20 mV/s이고 0.1 M LiClO₄/acetonitrile의 전해질을 사용하였다. -1.0 V에서 1.5 V로 전위가 주사될 때 산화과정이 역으로 주사되어질 때 환원과정이 일어난다.

혼합용매의 부피비가 40% *m*-cresol로 제작된 EB/PSS 전극은 1.12 V

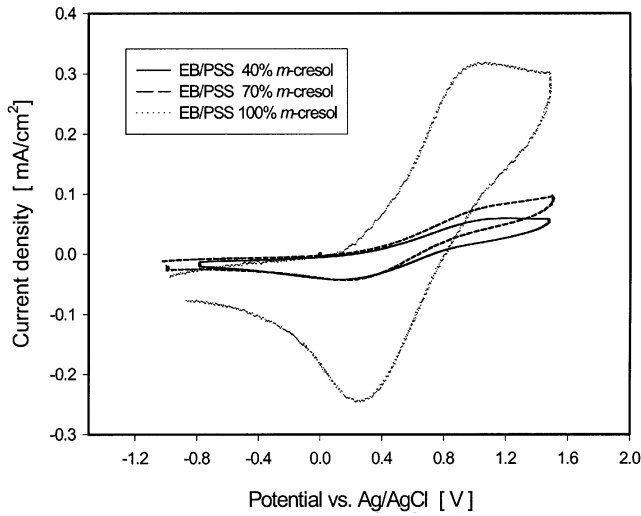


Fig. 5. Cyclic voltammograms of EB/PSS at 20 mV/s with solvent mixing ratio.

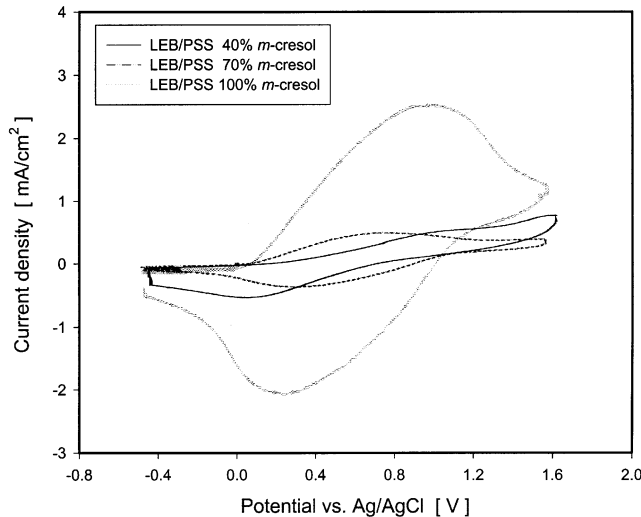


Fig. 6. Cyclic voltammograms of LEB/PSS at 20 mV/s with solvent mixing ratio.

에서 산화 피크를 나타내고 0.17 V에서 환원피크를 나타내고 있으며 70% *m*-cresol로 제작된 EB/PSS 전극 역시 1.12 V에서 산화 피크를 나타내고 환원 피크는 0.2 V에서 보여주고 있으며 피크의 크기는 비슷하다.

100% *m*-cresol로 제작된 전극은 0.97 V에서 산화피크를 나타내고 0.27 V 근처에서 환원피크를 보여주고 있다. 산화·환원피크 전류의 크기는 40, 70% *m*-cresol에서 제작된 피크전류 크기의 약 3배 이상인 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 혼합용매의 부피비에 따라서 제작된 LEB/PSS 전극의 대표적인 CV를 나타낸 것이다. 전위 주사속도 v 는 20 mV/s이고 -0.5 V에서 1.6 V로 전위를 주사할 때 산화과정이 일어나며, 반대로 주사될 때 환원 과정이 일어난다. 혼합용매의 부피비가 40% *m*-cresol로 제작된 전극은 1.2 V에서 산화피크가 일어나며 0.1 V 근처에서 환원피크를 보여주고 있으며 70% *m*-cresol 전극에서는 0.7 V에서 산화 피크를 0.31 V에서 환원 피크를 나타내고 있다. 100% *m*-cresol 전극에서는 0.97 V에서 산화피크가 나타나고 0.25 V에서 환원피크가 나타나고 있다. 폴리 아닐린에 PSS 거대음이온을 도핑한 경우 산화환원이 나타나는 전위가 CSA 도핑전극보다 이력이 작게 나타나는데, 이것은 PSS 도핑전극이 CSA 도핑전극보다 *m*-cresol에 의한 영향을 덜 받는다는 것을 나타낸다.

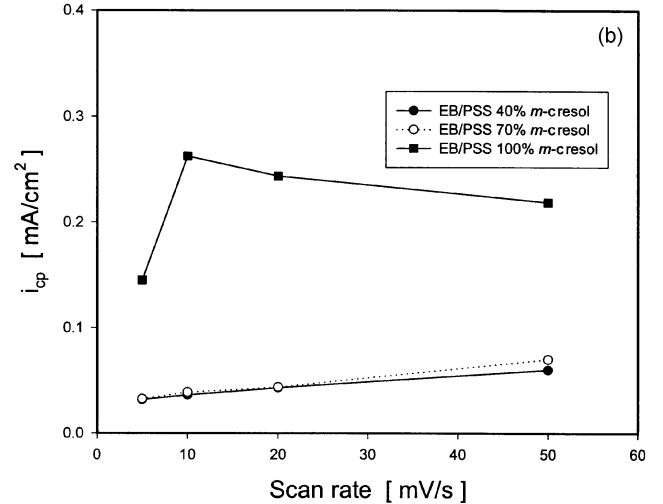
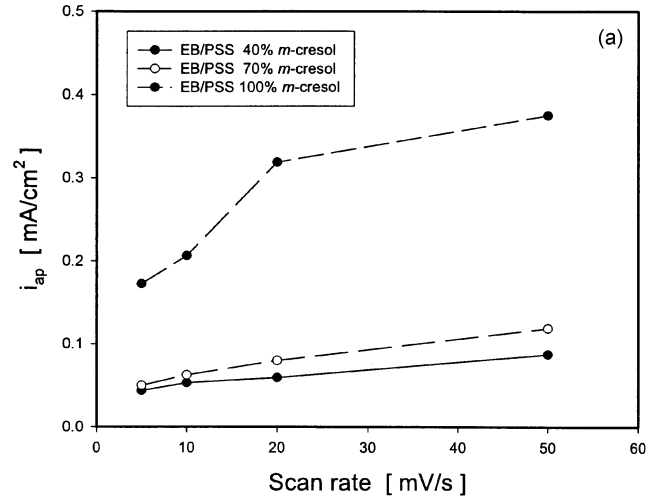


Fig. 7. Anodic peak current (a) and cathodic peak current (b) for EB/PSS with scan rate.

즉 도핑량의 크기가 커질수록 용매에 의한 이차 도핑 효과는 작아지지만 산화환원이 안정적이고 대칭적인 효과를 얻을 수 있는 것으로 여겨진다.

Fig. 7과 Fig. 8에 주사속도에 따른 산화환원 피크전류 값의 변화를 나타내었다. 주사속도는 확산의 영향을 상대적으로 덜 받는 범위인 5-50 mV/s로 행하였다. 산화피크전류와 환원 피크전류는 주사속도에 따라 증가하였다. 주사속도와 피크전류의 양대수 그래프의 기울기는 모두 0.5 이하에서 나타났다. 이것은 PSS 도핑 전극의 산화환원 전류는 확산에 의한 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5와 Fig. 6의 그림에서 가역적인 CV와 같이 설정전위가 증가하면 피크 전류값이 증가하다 급격히 감소하는데, 이것은 폴리머 전극표면에서 반응물의 급격한 감소로 인한 확산층의 확대에 의한 것으로 산화환원 피크 파형으로도 확인할 수 있다.

Fig. 4의 *m*-cresol 부피비에 따른 전도도 결과와 달리 CV에서의 피크 전류는 LEB/PSS 전극이 크게 나타났다. 이것은 4전자법으로 측정된 전자 전도도는 전하수와 전자수가 일정하다면, 도핑된 전하의 이동도에 의해 결정되지만, CV에서 LEB 전극의 피크전류 크기의 증가는 거대 음이온에 대한 전해질 이온과의 상호작용으로 나타나기 때문이다. 이것은 거대 음이온 도입으로 Li 이온이 도핑되고 있음을 간접적으로 나타내고 있다. 또한 대부분의 폴리아닐린 전극은 산성 수용액에서 전기화학 특성이 두 개의 산화환원 피크가 나타나지만 본 연구에서는 수소 양이온이 존재하지 않는(aprotic) 용매에서 하나의 산화환원 나타나는 것을 통해서도 선택적인 Li 이온 도핑을 확인할 수 있었다.

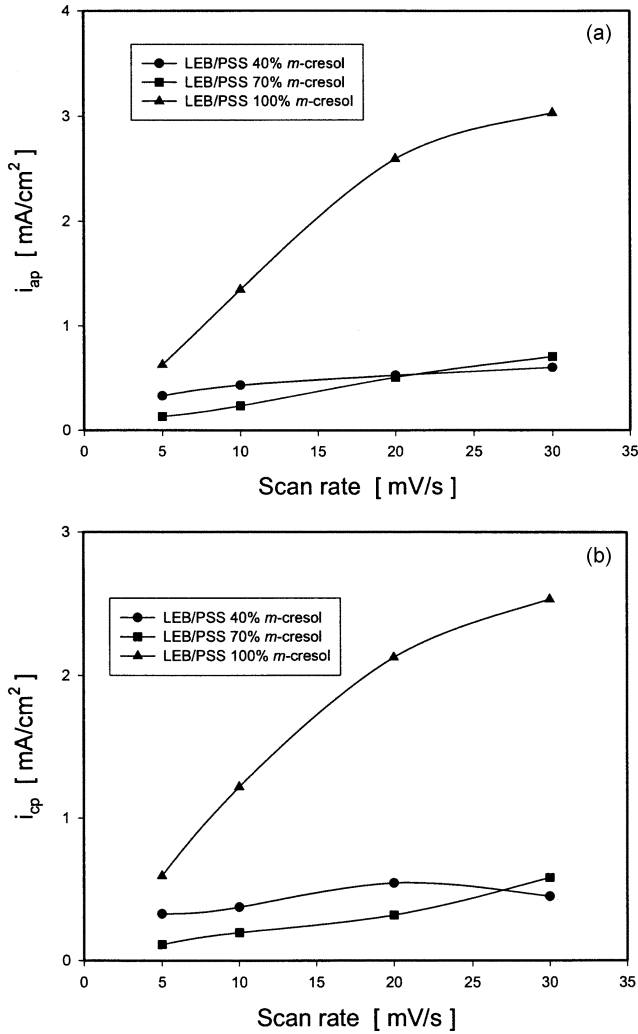


Fig. 8. Anodic peak current (a) and cathodic peak current (b) for LEB/PSS with scan rate.

3-3. 전하전달저항 및 이중층 용량 변화

혼합용매의 부피비 변화에 따라 제조된 EB/PSS와 LEB/PSS 전극의 전하전달저항과 이중층 용량 변화를 교류 임피던스법에 의하여 측정하였다.

Fig. 9와 Fig. 10에 EB/PSS와 LEB/PSS 전극의 개회로 전압에서 측정된 Cole-Cole plot을 나타내었다. 두 전극 모두 이상적인 Randles 등가 회로에 유사한 거동을 보이고 있다. 전극에서 일어나는 현상은 전자전도만일 수 있고 교류분극에 관계하는 반응을 전극표면과 전해질로 한정할 수 있다. 또한 해리된 이온은 교류전장에 의해 용매 중을 이동하는데 수 MHz 주파수까지도 이온 운동이 느려지지 않는다고 여겨진다. 이것 때문에 수용상계에서는 이 주파수 영역에서 관찰된 분산(dispersion factor)은 전극반응이나 이중층 용량을 반영하는 것으로 고려되고 등가회로는 Randles형으로 여겨지며, 등가회로의 분석을 통해 전하전달 저항, 이중층 전기용량 및 용액 저항을 계산하였다.

LEB/PSS, EB/PSS 두 전극 모두 혼합용매의 m-cresol 부피비가 증가할수록 즉, 이차 도핑효과를 크게 유도한 전극일수록 전하전달저항 R_{ct} 가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 UV분석에서의 폴리아닐린의 expanded coil로의 전환, 전도도에서의 m-cresol 함량에 따른 전도도 증가 및 CV에서의 산화·환원 피크의 증가를 재확인한 결과라 여겨진다.

Fig. 11과 Fig. 12은 Fig. 9와 Fig. 10에서 전하전달저항과 전극·용액 계면의 이중층 용량을 CNLS(Complex Nonlinear Least Squares)를 수행하여 얻은 결과이다.

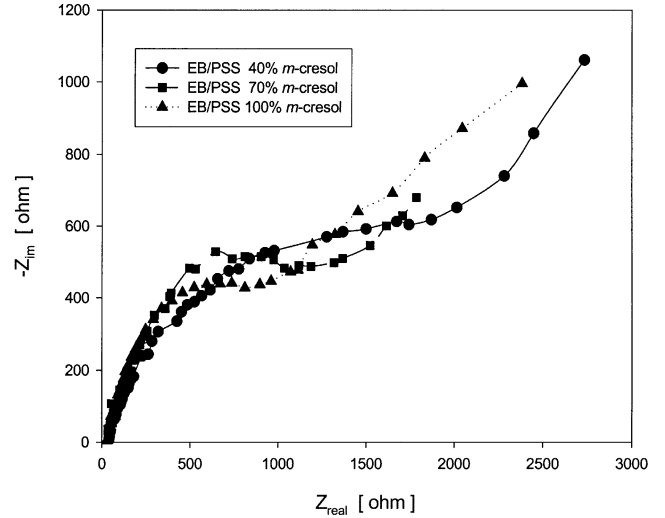


Fig. 9. Cole-Cole plots for EB/PSS with various m-cresol ratio.

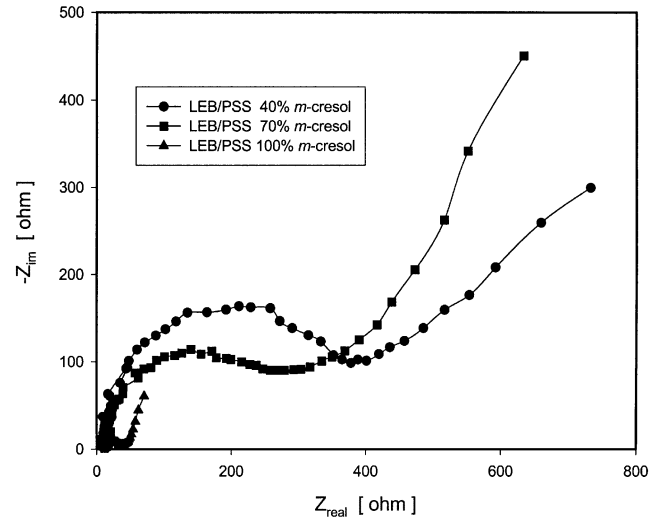


Fig. 10. Cole-Cole plots for LEB/PSS with various m-cresol ratio.

LEB/PSS와 EB/PSS 두 전극을 비교하면 LEB/PSS 전극의 전하전달 저항이 19.49-328.2 Ω으로 혼합용매의 부피비 변화에 따라 변화하고, EB/PSS 전극의 전하전달저항은 1,310-3,431 Ω으로 혼합용매의 변화에 따라 변화한다.

따라서 LEB/PSS 전극의 전하전달저항은 EB/PSS 전극의 전하전달 저항보다 더 작은 것을 알 수 있다. 전하전달저항이 작다는 것은 전극반응이 보다 쉽게 일어나는 것을 의미한다. 이것은 LEB/PSS와 EB/PSS 전극의 CV 분석결과 LEB/PSS의 산화·환원 피크가 EB/PSS 전극보다 더 컸던 결과와 일치한다.

폴리아닐린의 LEB는 전기화학적 산화를 거치면 emeraldine salt의 형태를 거쳐 polaron conduction band를 일으키는 poly(semiquinon radical cation)으로 구성되어진다[7].

따라서 4단자법에 의한 전도도 측정과는 달리 LEB의 CV를 통한 산화·환원 특성과 교류 임피던스 분석결과를 통하여 볼 수 있듯이 LEB/PSS 전극의 matrix에서 LEB가 전기화학적 산화를 거쳐 전도성을 띠는 emeraldine salt형태로 전환되어 전하전달 저항 값이 감소하는 것으로 생각되어진다.

m-cresol의 부피비를 변화하여 제조한 LEB/PSS 전극의 이중층 용량 변화는 크게 변하지 않았다.

Fig. 13은 혼합용매의 부피비 변화에 따라 제조된 EB/PSS, LEB/PSS

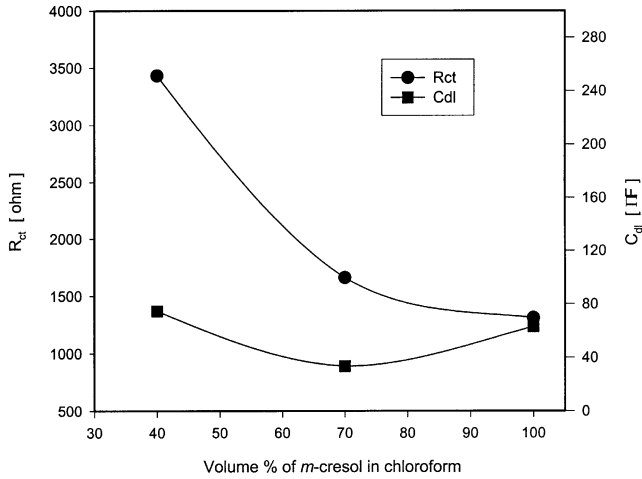


Fig. 11. Correlation of charge transfer resistance(R_{ct}) and double layer capacitance(C_{dl}) for EB/PSS with various volume % of m-cresol in chloroform.

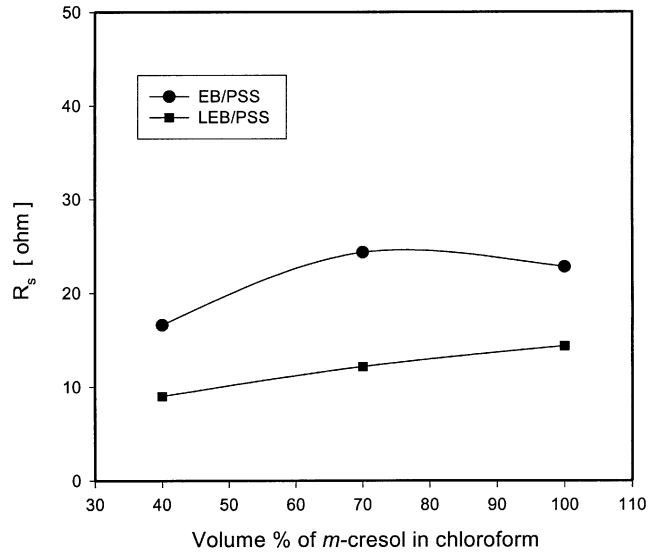


Fig. 13. The solution resistance(R_s) of EB/PSS and LEB/PSS.

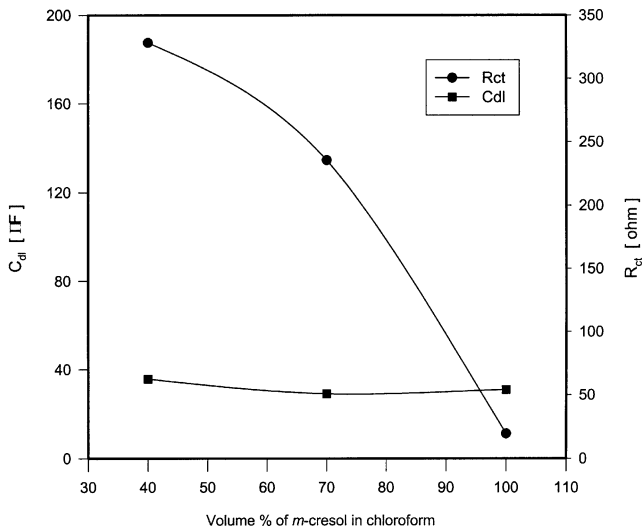


Fig. 12. Correlation of charge transfer resistance(R_{ct}) and double layer capacitance(C_{dl}) for LEB/PSS with volume % of m-cresol in chloroform.

전극의 용액 저항을 도시한 것이다. 용액저항은 교류임피던스 법에서 주파수에 무관한 값으로 임피던스 실수축과 만나는 점으로 EB/PSS 전극은 16.6-24.3 Ω으로 거의 변화 없었으며 LEB/PSS 전극은 9-14.3 Ω으로 거의 일정하여 혼합용매의 부피비 변화에 무관함을 알 수 있다.

4. 결 론

폴리아닐린 두 종류 EB와 LEB에 도펀트로써 폴리아니온인 PSS를 혼합용매중 m-cresol의 vol.% 변화에 따라 제작한 EB/PSS, LEB/PSS 전극을 UV, 4전자법 및 전기화학적 분석에 의해 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 폴리아닐린 EB, LEB에 폴리아니온 도펀트 PSS를 도핑하였을 경우 혼합용매의 m-cresol 부피 % 증가에 따라 2차 도핑의 효과가 커져서 전도도가 증가하였다.
- (2) 제조된 전극의 CV 분석결과 EB/PSS 전극보다는 LEB/PSS 전극의 산화·환원 피크전류가 더 컸다. 이것은 전도도와는 달리 LEB전극 matrix에서 도핑 되지 않은 LEB가 전기화학적 산화로 인하여 salt 형

태로 전환되어 전도도가 상승한 결과라 예측할 수 있다.

(3) 제조된 전극을 교류 임피던스법으로 분석 한 결과 PSS 도핑에 의해 제조된 폴리아닐린 전극은 LEB/PSS 경우 m-cresol의 부피비가 증가할수록 EB/PSS 전극 보다 더 감소하였다. 용액저항은 EB/PSS, LEB/PSS 전극 모두에서 거의 변함이 없었으며 전기이중층 용량 역시 도펀트의 종류 및 혼합용매중 m-cresol의 vol.%에 거의 변함없었다.

감 사

본 연구는 2001년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다 (KRF-2001-005-E0031). 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. MacDiarmid, A. G. and Epstein, A. J.: *Synth. Met.*, **69**, 85(1995).
2. Matveeva, E. S. and Gonzalez-Tejera, M. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1213(2000).
3. Minesaka, T.: *The Chemical Society of Japan*, **1**, 1(1990).
4. Kroschwitz, J. I. : "Electrical and Electronic Properties of Polymer;" John Wiley & Son, New York(1988).
5. Naoi, K., Lien, M. and Smyrl, W. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440 (1991).
6. Morita, M., Miyazaki, S., Ishikawa, M. and Matsuda, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L3(1995).
7. Okamoto, H., Ando, Y. and Kotaka, T.: *Synth. Met.*, **96**, 7(1998).
8. MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C. and Richter, A. F.: *Synth. Met.*, **18**, 285(1987).
9. Wei, X. and Epstein, A. J.: *Synth. Met.*, **74**, 123(1995).
10. MacDiarmid, A. G., Yang, L. S., Huang, W. S. and Humphrey, B. D.: *Synth. Met.*, **18**, 393(1987).
11. Tsutsumi, H., Araki, M., Onimura, K. and Oishi, T.: *Synth. Met.*, **97**, 53(1998).
12. Kim, K. C., Park, J. H., Im, J. H., Han, H. S. and Joe, Y. I.: *HWA-HAK KONGHAK*, **36**, 460(1998).
13. Minesaka, T.: *DENKI KAGAKU*, **58**, 369(1990).
14. Ko, J. M. and Chung, I. J.: *Synth. Met.*, **68**, 233(1995).