

솔폰기가 도핑된 폴리피롤 제조 및 전기화학적 특성

박종호 · 김지윤 · 장순호 · 조영일[†]

연세대학교 화학공학과
120-791 서울시 서대문구 신촌동 134
(2003년 3월 12일 접수, 2003년 4월 18일 채택)

Preparations and Electrochemical Characteristics of Polypyrrole Doped with Sulfone Group

Jong-Ho Park, Ji-Yun Kim, Soon-Ho Jang and Yung-II Joe[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-791, Korea
(Received 12 March 2003; accepted 18 April 2003)

요 약

정전류 중합법으로 도펀트의 화학적 구조와 크기에 따라 폴리피롤 막을 ITO 전극위에 합성하고 전기화학적 특성을 알아보았다. 전해중합 효율은 SBA, PVS, BDS 순으로 증가하였고 합성 전기량의 증가에 따라서는 변화되지 않았다. SBA를 도펀트로 제조된 폴리피롤 막은 산화 과정에서 음이온 및 양이온 교환특성이 나타남을 CV를 통해 알 수 있었다. 도펀트가 BDS인 폴리피롤 막은 전류밀도 1 mA/cm²에서 가장 높은 속도 상수 값을 나타내었다. 또한 선형분극 법으로 측정된 확산계수는 이중층 용량 성분 때문에 임피던스 법으로 구한 값보다 크게 나타났다.

Abstracts – According to chemical structure and size of dopant, the polypyrrole films were prepared by constant current polymerization method on ITO electrode and its electrochemical properties were investigated. The current efficiency of polymerization of pyrrole was increased in the sequence 4-sulfobenzoic acid(SBA), polyvinylsulfonic acid(PVS), 1,3-benzenedisulfonic acid(BDS) and was unchanged with electricity of polymerization. As a result of cyclic voltammetry of polypyrrole film prepared with SBA as dopant, ion-exchange behavior both of anion and cation was observed during oxidation process. The maximum rate constant of polypyrrole doped with BDS was obtained at 1 mA/cm². In addition, the diffusion coefficient calculated by linear polarization method was more large than that measured by impedance analysis due to double layer capacitance.

Key words: Polypyrrole, Constant Current Polymerization, BDS

1. 서 론

절연체로서의 응용에만 한정되어 왔던 기존의 고분자 물질들과 달리 전도성 고분자는 가볍고 저렴하며, 가공성이 좋은 물질과 더불어 전도도를 도핑 물질에 의해 조절할 수 있는 장점들이 있어 기존의 전도성 재료를 대체 할 수 있는 잠재력을 가지고 있으며, 이차전지의 양극(cathode) 재료로서 매우 높은 출력과 비교적 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 특징이 있어 전도성 고분자를 이용하려는 수많은 연구가 이루어져 왔다[1-4].

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 주목되고 있다. 또한 특별한 음이온 및 공중합체 또는 유도체 등을 도입하거나, 합성전위, 전기량 등의 전해중합 조건 변화에 따라 필름의 morphology 및 물리적, 전

기적인 특성을 쉽게 제어할 수 있다. 전해질 용액에서 피롤의 전해중합 메커니즘은 Fig. 1과 같이 라디칼 양이온 단량체는 제 2의 라디칼 양이온 단량체와 반응하여 두개의 수소 원자를 내어 놓음으로써 이량체가 된다. 단량체를 산화시킬 수 있을 정도의 전위에서는 이량체와 더 큰 올리고머 등이 라디칼 양이온 단량체와 계속 반응하여 피롤 연쇄가 성장하게 된다. 이때 피롤 단량체의 산화보다는 이량체나 올리고머의 전극 산화가 더욱 쉽게 되기 때문에 전극표면에 고분자 중합이 확대된다. 고분자 연쇄의 양전하에 대응하여, 전해질 음이온의 확산에 의해 도핑 과정이 진행된다. 이러한 음이온의 확산을 이용하여 도펀트 이온의 종류와 크기 등에 따라 폴리피롤의 전기화학적 특성을 쉽게 조절할 수 있고 전해 중합한 폴리피롤 연쇄의 양전하에 상응하는 25-33%의 음이온을 갖는다. 이처럼 전극에서의 전해중합은 고분자 중합에 필요한 개시제가 필요 없기 때문에 불순물에 의한 영향이 적다[5-7].

폴리피롤 전극은 결합된 도펀트의 물리적 크기에 의존하여 음이온 또는 양이온 도핑, 탈도핑 성질을 나타낸다. 또한 전도성 고분자의 전도도는 도펀트의 종류 및 도핑레벨에 의해 결정되며 도펀트에 대한 선택기준은 아직까지 경험에 의존하고 있다. 일반적으로 LiClO₄, LiCl 등의 작

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

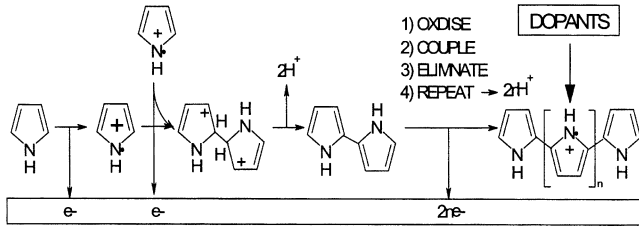


Fig. 1. Mechanism of electrooxidative polymerization of pyrrole.

은 이온이나, camphorsulfonic acid, poly(sodium 4-styrenesulfonate), nafion solution 등의 sulfone 기가 있는 거대 고분자 이온 등을 도펀트로 사용하고 있다. 폴리피롤에 이러한 sulfone 기가 있는 거대고분자 이온의 도입으로 p형의 성질을 가지고 있는 전도성 고분자가 n형의 양이온 교환특성이 나타난다[8-10].

따라서 본 연구에서는 화학적 구조가 비슷한 1,3-benzenedisulfonic acid(BDS), 4-sulfobenzoic acid(SBA)와 거대 고분자 이온으로 poly(vinylsulfonic acid)(PVS)을 도펀트로 사용하여 정전류에 의해 폴리피롤 막을 제조하고, 제조된 폴리피롤 막을 통한 이온 이동속도와 전달과정을 선형분극 법 및 임피던스 법으로 비교하여 설명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 실험 물질 및 폴리피롤 전극제조

본 실험에 사용한 피롤 단량체(acros)는 정제 없이 사용하였다. 전해 중합에 사용한 용액은 0.2 mol/L pyrrole과 도펀트로 0.05 mol/L(polymer unit 기준) poly(vinylsulfonic acid)·sodium salt(평균 MW=4,000-6,000, Aldrich: PVS), 0.1 mol/L 1,3-benzenedisulfonic acid·disodium salt(Aldrich: BDS), 0.1 mol/L 4-sulfobenzoic acid·potassium salt(Aldrich: SBA)를 사용하였다. 폴리피롤의 정전류 산화중합에 사용한 지지전극(substrate electrode)은 ITO(Indium Tin Oxide)를 사용하였다. 각각의 전해질로 만들어진 폴리피롤 전극의 명칭을 이후에는 도펀트로 사용된 음이온을 기준으로 PPy/PVS, PPy/BDS, PPy/SBA 전극으로 하기로 하였고 각 도펀트의 화학 구조식을 Fig. 2에 나타내었다. 전해 중합에 사용한 물은 14 MΩ·cm(Elgastat UHQ)의 비저항을 갖는 증류수를 이용하였다. CV와 임피던스 측정을 위한 전해질은 0.1 mol/L LiClO₄와 용매는 acetonitrile 을 사용하였다.

정전류 법으로 제작되는 전류의 설정 값은 물 분해가 일어나지 않는 1, 2, 4 mA/cm²으로 하여 시간을 조절하여 합성 전기량을 계산하였다.

작용전극으로는 ITO(1.5×1.5 cm²) 전극을 사용하였고, 대극 쪽으로 한 면만이 노출 되도록 하였다. 대극으로는 백금판(3×3 cm²)을 사용하여 작용전극과 3 cm 간격으로 고정시켰으며, 백금판 대극은 초음파 세척기로 10분 동안 세정한 후, 0.1 μm의 산화알루미늄 페이퍼에 연마하여 사용하였다. ITO 전극은 표면의 유기물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol에 KOH를 포화시킨 용액으로 세정하고 증류수로 세척하여 사용하였다. 참조전극은 상용 Ag/AgCl 전극(TOA electronics Ltd.)을 사용하였으며, 전해셀은 2전극실로 제작하였다. 작용전극과 참조전극 사이에는 용액저항을 최소화하기 위해 Luggin capillary를 사용하였으며, 작

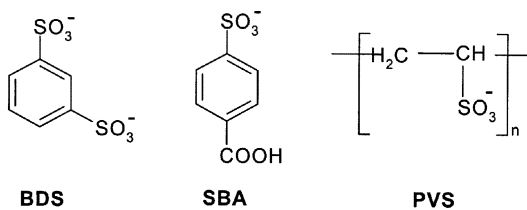


Fig. 2. Schematics of anions used during electropolymerization of pyrrole.

용전극에 합성된 폴리피롤 전극은 증류수로 세척하여, 진공 건조기에서 25 °C 온도로 2시간 동안 건조시킨 뒤 acetonitrile로 세척하여 사용하였다.

2-2. 폴리피롤 전극의 전기 화학적 특성평가

제작된 폴리피롤 전극의 cyclic voltammetry(CV) 측정용 셀은 3전극 실로 제작하였다. 대극실과 작용전극실 사이에는 glass frit로 대극실에서 일어나는 반응물이 혼합되는 것을 방지하였으며, 작용전극과 참조전극 사이에는 IR-drop을 최소화하기 위해 luggin capillary를 사용하여 제작되었다. 참조전극으로는 Ag/AgCl(TOA electronics Ltd.)을 사용하였고 대극으로는 백금코일을 사용하였다. 이온의 도핑·탈도핑 과정을 확인하기 위해서, 0.1 M LiClO₄/acetonitrile 전해액을 사용하여 CV를 측정하였다. 전류-전압도는 potentiostat(Wenking PGS 81)로 -1.2-1.2 V(vs Ag/AgCl)의 범위에서 5-80 mV/s로 설정하여 주사하였고 응답전류는 X-Y recorder(Yokogawa 3025)로 측정하였다.

임피던스 측정은 정전류 산화법으로 합성된 PPy/SBA, PPy/BDS, PPy/PVS 전극의 전해질로 0.1 M LiClO₄/acetonitrile을 사용하여 3전극 실에서 행하였다. 임피던스 측정은 IM6(Zahner Co.)를 사용하여 주파수영역 0.01 mHz-200 kHz, 교류신호 ±5 mV를 인가하여 실험하였다. 인가전위는 각 전극의 개회로 전압(open circuit voltage)으로 설정하였으며, 3전극계로 Ag/AgCl 참조전극에 대하여 측정하였다. 실험에 의해 측정된 임피던스 값은 Randle 등가회로 모델을 적용하여 전하전달저항(R_{ct})과 전기이중층 용량(C_{dl}), 용액저항(R_s)의 소반응 성분을 각각의 전극에 대하여 CNRLS(Complex Nonlinear Regression Least Squares) 도구를 수행하여 구하였다.

표면에서의 성분 분석과 농도분포는 EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다. EDS 측정 조건은 기관으로 Cu, 가속 전압은 20 kV, 빔 전류와 크기는 각각 10 nA, 5 μm이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 정전류 전해중합 특성

Fig. 3에 폴리피롤의 정전류 법에 의한 전해 중합특성을 4 mA/cm²의 전류밀도에서 시간에 따라 나타내었다. 전해중합 초기에 1.1 V(PPy/PVS)-0.97 V(PPy/SBA)의 높은 전위가 약 3초간 걸리며 이후 급격히 낮아진 뒤 일정한 속도로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이러한 정전류 전해 중합시의 전압특성은 정전압 전해중합시의 전류특성과 비슷하고 전류특성과 관련지어 보면 결국 동일한 I-V 특성으로 인한 현상이라 할 수 있다. 중합 초기에 걸리는 높은 전위는 폴리피롤 seed 생성에 필요한 전위라 할 수 있으며 일단 seed가 생성되고 나면 전극의 활성표면적이 증

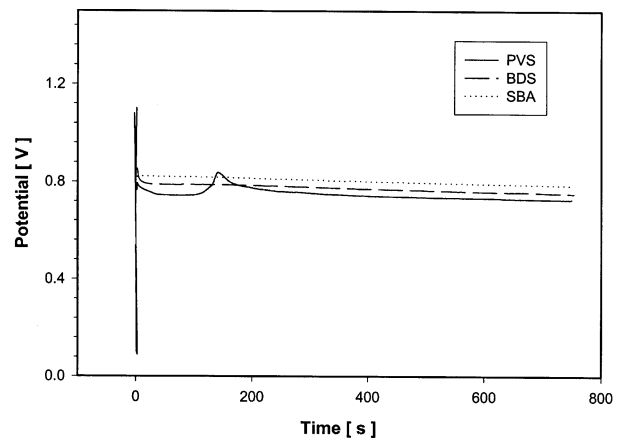


Fig. 4. Potential-time curve during electropolymerization of pyrrole under various dopants.

Table 1. Current efficiency spent by monomeric unit incorporated to the polymer film in different dopants and current densities

	Electricity	1 C/cm ²	2 C/cm ²	3 C/cm ²
BDS	1 mA/cm ²	68.5	68.8	68.0
	2 mA/cm ²	69.9	72.6	70.9
	4 mA/cm ²	72.9	61.1	70.4
SBA	2 mA/cm ²	54.6	55	56.3
	4 mA/cm ²	53.3	57.8	63.0
PVS	2 mA/cm ²	66.8	67.4	60.6
	4 mA/cm ²	68.4	68.4	67.9

가하여 전위가 낮아지는 것으로 설명할 수 있다[11].

반면 다른 도펀트와 달리 PVS를 도펀트로 사용한 폴리피롤의 전압특성에서 1 C이하 전에서 전압이 상승하는 구간이 존재한다. 이것은 폴리피롤의 도핑레벨이 일정하다고 가정한다면 PVS는 다른 도펀트보다 용액내에서의 이동도가 작기 때문에 일어나는 현상일 것이다. 즉 중합 초기에 ITO 계면 근처의 PVS 이온이 전해반응에 의해 폴리피롤에 도핑되지만 일정한 시간이 경과된 후에 계면근처의 PVS 이온이 감소되며, 거대 고분자 PVS 이온의 이동도가 낮아 정전류 전해중합에 필요한 구동력으로 인해 전해중합 전위가 높아진 것이다.

전해과정에서의 전류효율(current efficiency) ϵ_c 은 아래와 같이 주어진다.

$$\epsilon_c = \frac{\text{화학변화량}}{\text{이론적화학변화량}} \quad (1)$$

위 식에서 이론적인 화학변화량은 Faraday 법칙으로 계산할 수 있고, 정전류 전해중합에 의해 생성된 실제 양을 알 수 있으므로 전류 효율을 구할 수 있다.

Table 1에 BDS, SBA, PVS 이온으로 도핑된 전극의 전류효율을 피롤 단량체 기준으로 계산한 결과이다. 전류효율은 SBA, PVS, BDS 순으로 증가하였다. 또한 전류밀도가 높아질수록 중합시 소비된 단위 전기량에 대한 생산성은 세 가지 종류의 도펀트에서 모두 커지는 것을 알 수 있다. 전기량이 증가하여도 전류효율의 변화가 크지 않은 것으로 보아 정전류 법으로 합성한 폴리피롤의 양을 실험조건 범위에서 제어할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3-2. 폴리피롤 전극의 산화·환원 특성

Fig. 4와 5는 각각 PVS, SBA 이온을 도펀트로 하여 2 mA/cm²의 전류밀도 및 2 C/cm²의 전기량을 갖는 폴리피롤 전극의 순환전압전류 곡

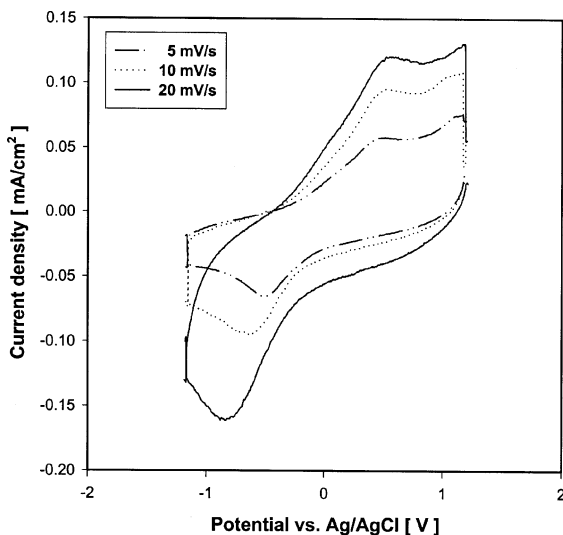


Fig. 4. Cyclic voltammograms of PPy/PVS electrode.

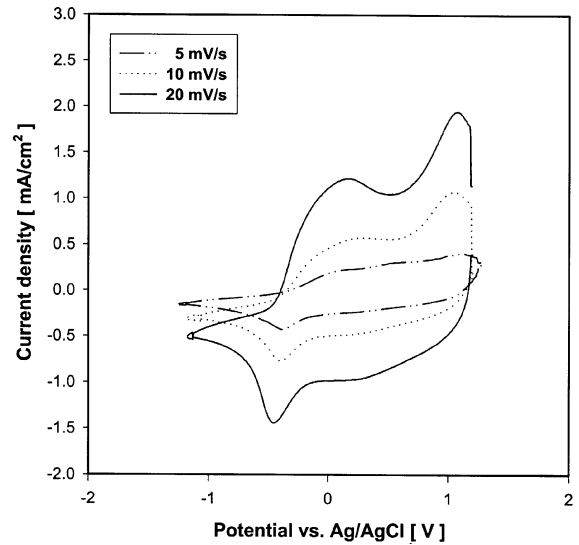


Fig. 5. Cyclic voltammograms of PPy/SBA electrode.

선을 나타낸 것이다. 두 전극 모두 산화 및 환원 피크 전류는 비대칭적인 모양을 나타내었으며, 전위 주사 속도가 20 mV/s 일 때 산화·환원 전위는 PPy/PVS의 경우 각각 대략 0.51 V와 -0.82 V vs. Ag/AgCl에서 나타났다. PPy/SBA의 경우 산화 전위는 0.15 V와 1.07 V 두 곳에서 나타났다으며 환원전위는 대략 -0.46 V에서 나타났다. 또한 PPy/PVS의 CV와 달리 환원과정에서 0 V 근처에서 광범위한 이중층 용량에 의한 전류가 관찰되었다. PPy/PVS 전극은 정전위 전해합성법으로 제조한 전극에 비해 산화 환원 전위가 변했지만 비슷한 산화·환원 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

G.G. Wallace 등은 SO₃⁻ 이온을 갖는 여러 화합물을 도펀트로 폴리피롤 막을 제조하여 EQCM(electrochemical quartz crystal microbalance)을 통하여 이온교환 현상을 관찰한 결과 4-sulfobenzoic acid(SBA)는 양이온 교환특성을, 1,3 benzenedisulfonic acid(BDS)는 양이온 및 음이온 교환특성을 나타낸다고 하였다[12]. 그러나 본 실험의 PPy/SBA 전극의 CV 그림에서 산화과정에서 두 개의 피크는 산화·환원에 참여하는 이온이 하나 이상이라는 것을 보여준다. 폴리피롤 전극에서는 산화·환원 과정에서 나타나는 피크는 폴리피롤의 구조적인 변화에 기인하기보다는 이온의 도핑 과정에서 생기는 결과로 생각할 수 있다. 따라서 PPy/SBA에서 생성된 두 개의 피크는 음이온과 양이온의 도핑에 의한 결과라 사료된다. 만일 SBA 이온의 크기가 비교적 작기 때문에 CV에서 나타나는 처음 피크가 SBA이 참여하는 도핑·탈도핑 과정이라면 두 번째에 나타나는 피크는 점차 작아져 PPy/ClO₄ 전극과 유사하게 하나의 피크가 존재하는 CV가 되어야 하지만 주사횟수를 반복하여도 두개의 피크가 유지되는 것으로 보아 SBA 이온이 도핑·탈도핑 된다고 생각되지 않는다.

Fig. 6은 4 mA/cm²의 전류밀도 2 C/cm²의 전기량으로 제작된 PPy/BDS 전극을 acetonitrile을 용매로 0.1 M LiClO₄ 농도의 전해질 용액에서 주사속도 5, 10, 20 mV/s로 측정 한 순환전압전류 곡선을 나타낸 것이다. 산화 피크는 0.91 V에서 환원피크는 -0.52 V에서 나타났다. 비슷한 화학 구조를 갖는 SBA와는 달리 산화 환원 피크가 하나씩 나타났다. PPy/SBA, PPy/PVS 전극 보다 산화피크와 환원피크의 형상이 대칭적으로 나타나지만 피크전위 차이나 크기 등을 비교하면 비가역적 반응을 나타내고 있다.

순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 전극표면에서 일어나고 있는 반응을 정성적으로 파악하는 방법의 하나이고, 산화환원 쌍의 형식 산화환원전위, 평형상수, 농도, 전극반응에 참여하는 전자 수, 화학반응

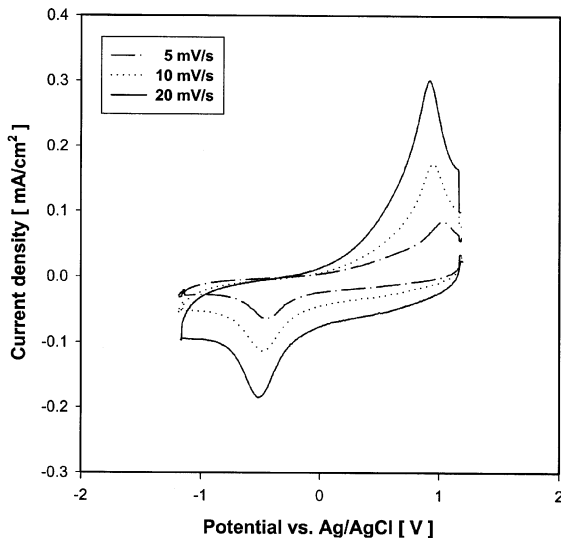


Fig. 6. Cyclic voltammograms of PPy/BDS electrode.

속도상수, 흡착현상, 전자이동반응의 속도론적 파라메타 등도 구할 수 있다[13-16]. 따라서 산화·환원 특성이 비교적 우수하고 도핑 정도가 우수한 PPy/BDS 전극에 관하여 다음과 같은 비가역적 과정의 전기화학 적 특성 평가를 행하였다.

비가역 과정이 Red→Ox+ne⁻로 표시되는 산화과정에서의 비가역적 전극반응을 고려하면 비가역 과정에서의 피크전류 i_p는 다음과 같이 주어진다.

$$i_p = 299(\alpha n_a)^{1/2} AD_{Red}^{1/2} C_{Red}^* v^{1/2} \quad (2)$$

여기서 α=transfer coefficient
 n_a=the number of electrons involved in the rate-determining step
 D_{Red}=diffusion coefficient(cm²/sec)
 v=scan rate(V/sec)
 C_{Red}^{*}=bulk concentraion(mol/cm³)

위 식에서 이동계수(α)와 전자수(n_a)를 알면 비가역 산화과정의 확산계수를 구할 수 있다. 비가역 과정에서의 피크 전위는 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F} = \frac{47.7}{\alpha n_a} \quad (3)$$

한편 선형 Tafel 구간에서 기울기는 (1-α)n_aF/RT로 나타나게 되고 이 관계에서 α가 산출되면 식 (3)으로부터 n_a를 구할 수 있으며 식 (2)로부터 비가역 과정에서의 이온 확산계수를 구할 수 있다. Table 2에 이와 같은 방법으로 전기량이 2 C/cm²으로 일정한 두께의 PPy/BDS 전극을 전류밀도 변화에 따라 제조하여, 0.1 M LiClO₄ 전해용액에서 산출된 각각의 확산계수, 이동계수, 전자 수를 나타내었다.

또한 PPy/BDS 전극의 반응 속도 상수를 구하기 위하여 미세 분극 실험을 행하였다.

50 mV 이하의 과전압(overpotential) 범위에서는 Butler-Volmer 식은 식 (4)와 같이 간단히 Ohm's 관계식으로 전개된다[13-15].

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-n_a F \eta}{RT}\right) \quad \text{for } \eta < 50 \text{ mV} \quad (4)$$

여기서 i₀=exchange current density
 η=overpotential

또한 전해질 내 이온의 농도가 일정하다는 가정하에 식 (5)로부터 반응속도 상수 k⁰를 구할 수 있다.

$$i_0 = n_a F A k^0 C_{Red} \quad (5)$$

위 식으로 구한 반응 속도 상수 k⁰의 값을 Table 2에 나타내었다.

이동계수는 산화과정에서 반응에 필요한 에너지 분율을 나타낸다. 따라서 전해합성 전류밀도가 증가할 때 이동계수는 작아지므로 반응 속도 상수의 값도 함께 감소하는 경향을 보였다. 또한 울속단계에 포함된 전자수는 2 mA/cm²에서 가장 크다. 이것은 2 C/cm²의 전기량을 갖는 PPy/BDS 필름 두께에서는 음이온에 의한 산화·환원 성질이 우수하다는 것을 간접적으로 나타내는 것으로, 확산계수도 가장 작은 값을 나타내었다.

3-3. 교류 임피던스법

전극과 전해질 용액 계면은 전하담체로 있는 전극층의 전자와 전해액 중의 이온과 상호접촉해 반응이 일어난다. 이 계면의 거동은 교류로 분극시키면 반주기마다 전류의 방향이 변하여 환원반응과 산화반응이 되풀이된다. 적용 교류의 과전압을 ±10 mV 이내로 설정하여 직류전압에 중첩시킨 경우는 거의 설정전위 근방의 변화로만 볼 수 있다. 이와 같은 조건에서 교류 분극에 대한 신호는 선형 미분방정식으로 나타낼 수 있고 설정 전위에서의 전극반응을 어지럽히지 않고 계면 임피던스를 구할 수 있다[13, 14, 17-22].

본 실험의 수용상 전해질내 전극에서 일어나는 현상은 전자전도만일 수 있고 교류분극에 관계하는 반응을 전극표면과 전해질로 한정할 수 있다. 또한 해리된 이온은 교류전장에 의해 용매층을 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 여겨진다. 등가회로의 분석을 통해 전하전달 저항, 이중층 전기용량, 전극으로의 이온 확산계수를 측정하였다.

Fig. 7은 0.1 M LiClO₄ 용액 중에서 4 mA/cm²의 전류밀도로 3 C/cm²의 전기량으로 제작된 PPy/SBA, PPy/BDS, PPy/PVS 전극을 설정전위 0 V으로 인가한 복소수 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 주파수 영역이 200 KHz에서 50 mHz 까지의 복소수 임피던스 스펙트럼은 전형적인 Randles 형으로 하나의 반원을 나타내었다. 고 주파수 영역의 실수 축 접선으로부터 전해질 용액과 폴리피롤 전극 계면에서의 용해 저항 R_s, 반원의 오른쪽 부분의 실수축과 만나는 지점으로부터 전자전달 저항 R_{ct}를 구할 수 있다. 또한 ω ≫ D/δ²인 주파수 영역에서 임피던스는 전해질 이온의 확산에 의해 지배되고, 주파수에 무관한 45° 기울기를 가지는 직선 부분이 나타난다. 이 직선으로부터 Warburg 계수를 구할 수 있으며, 이러한 Warburg 형태의 임피던스는 확산이나 전기이동 공정(migration process)으로 해석될 수 있다[17-22].

Fig. 8, 10은 각각 PPy/SBA, PPy/BDS, PPy/PVS 전극에 Randles type 등가회로를 적용하여 얻은 이중층 용량과 전하전달 저항을 나타내는 그림이다.

Fig. 8에서 2 mA/cm²의 전류밀도로 제조된 PPy/SBA 전극의 전하전달 저항 R_{ct}는 전기량이 증가함에 따라 36.74 Ω에서 5.002 Ω으로 낮아

Table 2. Ion diffusion coefficients, transfer coefficient, the number of electrons involved in the rate-determining step and rate constant of PPy/BDS electrode of 2 C/cm² at room temperature by linear polarization method

Polymerization current density (mA/cm ²)	D _{Red} (cm ² /s)	α	n _a	k ⁰ (cm/s)
1	3.932×10 ⁻⁸	0.50	0.273	4.32×10 ⁻⁵
2	9.686×10 ⁻⁹	0.37	0.708	8.63×10 ⁻⁶
4	2.534×10 ⁻⁸	0.30	0.671	1.06×10 ⁻⁷

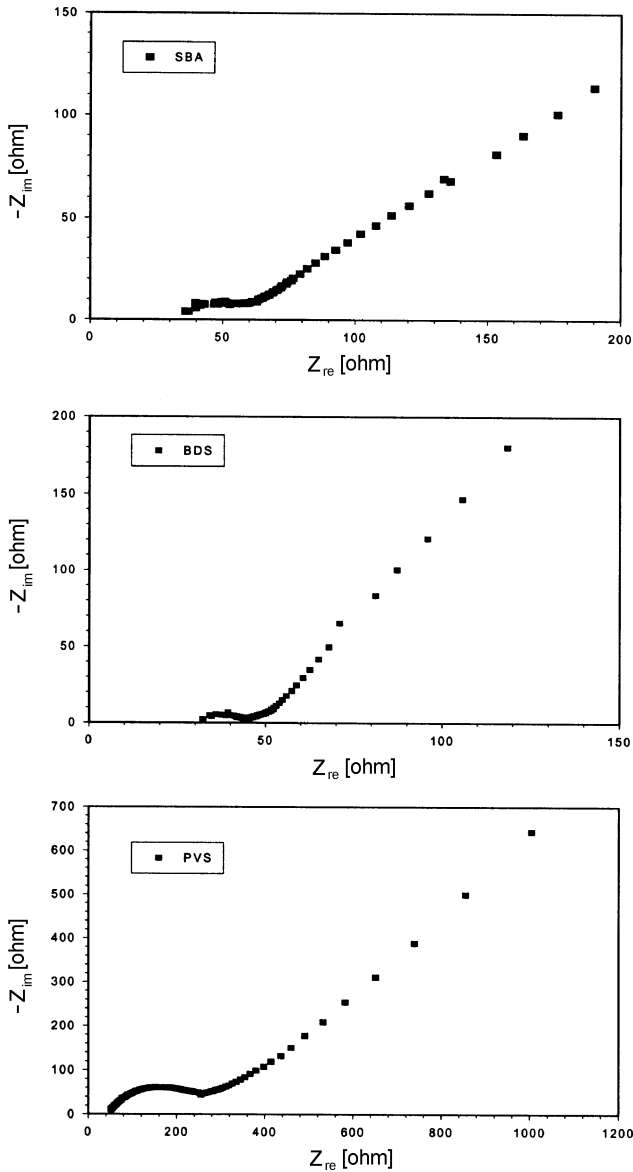


Fig. 7. Complex impedance plots obtained for PPY film with different dopants employed in the synthesis at 4 mA/cm².

졌으며 이중층 용량 C_{dl} 은 86.68 nF 근처에서 일정한 값을 가졌다. 4 mA/cm²의 전류밀도에서도 값은 88.86 Ω에서 18.03 Ω으로 낮아 졌으며 이중층 용량은 473.8 nF에서 259.3 nF으로 낮아졌다.

Housaka[17]는 폴리피롤의 표면과 이중층의 영향을 다음과 같이 설명하였다. 폴리피롤 필름의 표면이 거칠기가 커지면 표면에 약하게 붙들린 이온에 의한 전하량이 많아서 무시할 수 없게 된다. 따라서 표면 부분의 trap ion은 비faradaic 성분으로서 작용하여 impedance 범으로 측정된 이중층 용량에 반영되지 않는다고 하였다. 즉 표면 거칠기가 커지면 실제 이중층 용량은 impedance 법에 의해 측정된 이중층 용량 값보다 더 클 것으로 예상하였다. 따라서 SEM을 통해 나타난 전극표면의 거칠기가 전기량에 따라 차이가 나타나지 않으므로, 교류 임피던스법으로 측정된 이중층 용량은 PPY/SBA, PPY/BDS, PPY/PVS 전극에서 faradaic 성분값으로 예측할 수 있다.

Fig. 9에 PPY/BDS 전극의 R_{ct} 와 C_{dl} 값을 전기량에 대해 나타내었다. 전류밀도 2, 4 mA/cm²에서 R_{ct} 는 40.8-9.75 Ω, 66.35-14.29 Ω로 낮아졌으며, C_{dl} 은 2 mA/cm²의 전류밀도에서는 86.45-200.2 nF로 증가하였고,

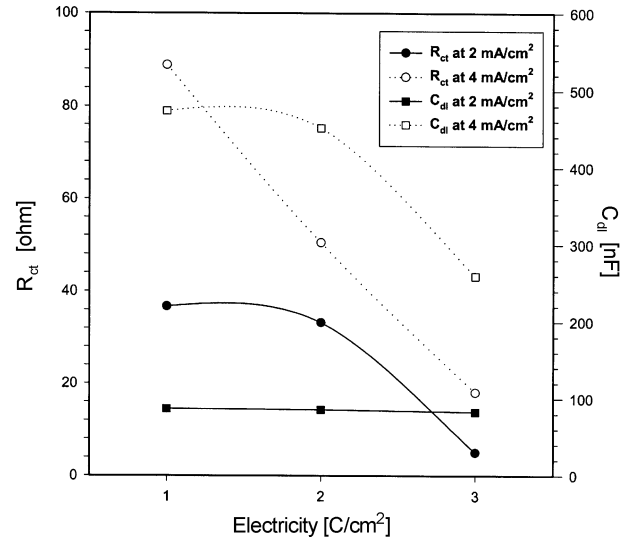


Fig. 8. Correlation of charge transfer resistance (R_{ct}) and double layer capacitance (C_{dl}) for PPY/SBA with electricity.

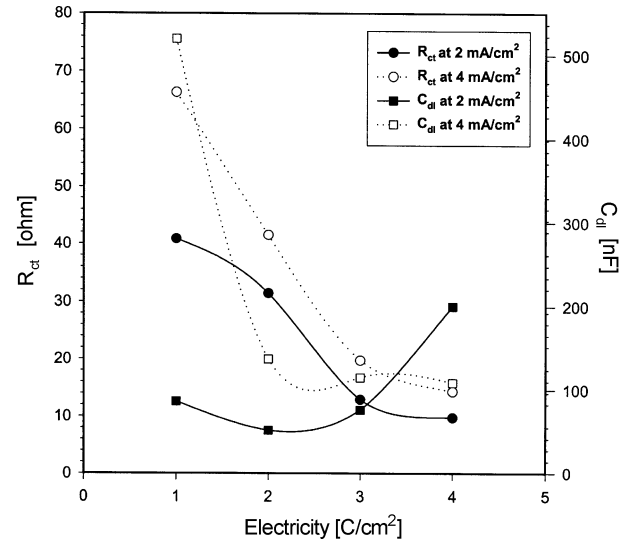


Fig. 9. Correlation of charge transfer resistance (R_{ct}) and double layer capacitance (C_{dl}) for PPY/BDS with electricity.

4 mA/cm²의 전류밀도에서는 519.5-180.7 nF로 감소하였다.

Fig. 10에 PPY/PVS 전극의 R_{ct} 와 C_{dl} 값을 전기량에 대해 나타내었다. 전류밀도 2, 4 mA/cm²에서 R_{ct} 는 32.7-474.2 Ω, 31.16-385.4 Ω의 범위를 나타내었다. C_{dl} 은 2 mA/cm²의 전류밀도에서는 2.641 μF-39.93 nF의 범위를 나타내었고, 4 mA/cm²의 전류밀도에서는 16.08 μF-568.1 nF로 감소하였다. Randles 형 등가회로는 벌크 고분자의 RC 별렬 회로망과 폴리피롤 전극과 전해질 용액 계면에서의 이온 분배가 무시될 수 있다. 따라서 중요한 회로 성분은 이중층 전기용량 C_{dl} , Faradaic 임피던스 Z_F 그리고 전해질 용액 저항 R_s 이다. 이 등가회로의 전체 임피던스는 다음 식 (6)과 같다.

$$Z = R_s + \frac{1}{(1/Z_F) + j\omega C_{dl}} \quad (6)$$

여기서 Faradaic 임피던스 Z_F 는 폴리피롤 전극과 전해질 계면에서의 전하 주입과정으로 Butler-Volmer 식으로 설명되는 R_{ct} 와 확산에 영향을 받는 Warburg impedance Z_w 로 직렬연결 된다. 섭동 전위에 대한

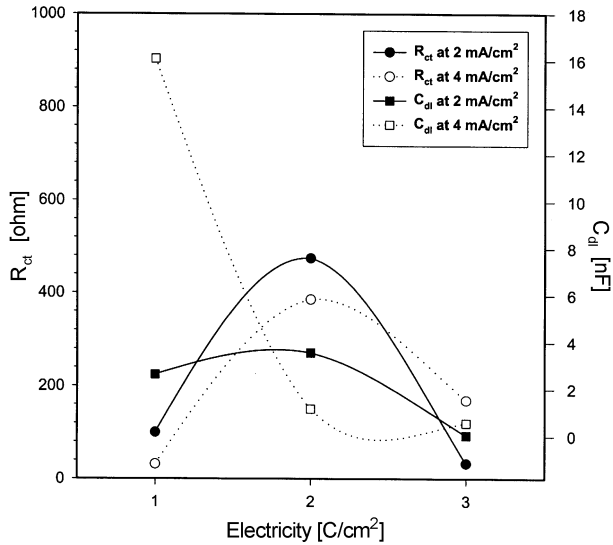


Fig. 10. Correlation of charge transfer resistance (R_{ct}) and double layer capacitance (C_{dl}) for PPy/PVS with electricity.

Faradaic 전류 변화는 전해질 농도 변화를 유발하고 시간에 의존하는 Fick 확산식을 이용하여 구할 수 있다.

Armstrong 등[20]과 Rubinstein 등[21]에 의해 유도된 Faradic 임피던스 결과는 주파수에 무관한 45° 기울기를 가지는 직선 부분 영역에서 $(\omega \gg D/\delta^2)Z_F = R_{ct} + (1-j)\sigma_\omega \omega^{-1/2}$ 가 된다. 또한 평형전위에서는 Warburg 계수 σ_ω 는 다음 식과 같게 된다.

$$\sigma_\omega = \frac{2\sqrt{2}RT}{n^2 F^2 A D^{1/2} C^*} \quad (7)$$

복소수 평면상의 임피던스 도식에서 이온의 확산으로 나타나는 Warburg 임피던스는 $Z_W = (1-j)\sigma_\omega \omega^{-1/2}$ 이므로 허수부 임피던스 $\omega^{-1/2}$ 대 를 도 시하여 나타나는 직선의 기울기로부터 Warburg 계수, σ_ω 를 구하여 식 (7)로 부터 확산계수를 구할 수 있다.

Fig. 11에 $2\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전기량을 갖는 PPy/BDS 전극을 전류밀도에 따 라 제조된 임피던스 결과로부터 저 주파수 영역에서 45° 의 직선을 나타

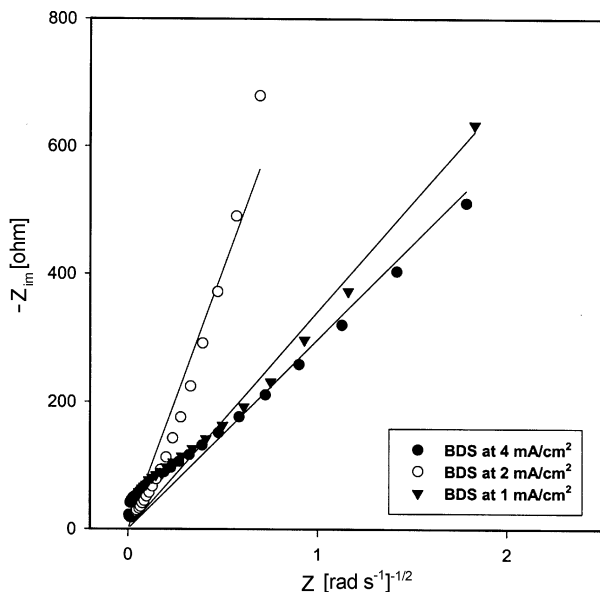


Fig. 11. Plots of imaginary parts of the complex impedance vs. $\omega^{-1/2}$.

내는 허수부 임피던스 대 $\omega^{-1/2}$ 을 도시한 그림으로 기울기는 선형적인 관계를 얻었다. 폴리피롤 전극의 전기화학 반응은 비가역적인 특성을 나타내므로 식 (7)을 응용하려면 반응에 참여하는 전자수를 알아야 한다. 또한 폴리피롤은 산화상태에 따라 전도성과 절연체 특성을 나타내므로 식 (7)을 이용하기 위해 교류임피던스 인가 전위는 1.0 V로 유지 하였다. 따라서 3-2절에서 CV의 비가역 특성으로 구한 전자수 n_e 를 사용하여 확산계수를 구하였다. 교류 임피던스로부터 구한 확산계수의 값은 $2\text{C}/\text{cm}^2$ 의 같은 전기량을 갖는 PPy/BDS 전극의 제조 조건인 초기전류밀도 1, 2, 4 mA/cm^2 의 경우 각각 1.74×10^{-8} , 6.11×10^{-10} , $6.26 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 의 값을 갖는다. 이것은 선형 분극법(linear polarization method)으로 계산 확산 계수보다 2-40배 작은 값을 갖는다. 이것은 선형 분극법을 이용하여 확산계수를 구할 때, 식 (2)의 피크 전류 i_p 에는 전해질의 용량 성분이 포함되어 확산 계수가 계산되므로 교류 임피던스법으로 계산된 확산계수 값보다 큰 것으로 생각된다. 즉 전해질 용액의 비파라데이 용량성분이 전극반응에 관여되어서 선형분극법에서 계산한 확산계수가 교류 임피던스법으로부터 얻은 값 보다 큰 값을 갖는다고 사료된다.

3-4. 폴리피롤 전극의 EDS 분석

Fig. 12와 13은 제조된 폴리피롤 필름의 EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy) 측정 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 12에서, PPy/SBA, PPy/BDS, PPy/PVS 전극 모두 정전류 전해중합법으로 제조 직후의 EDS 결과에서 S성분의 검출이 있었다. 이는 SO_3^- 기를 갖는 도펀트 이온들이 폴리피롤에 도핑되어 있다는 것을 확인해 주는 결과이다. Fig. 13은 0.1 M LiClO_4 의 acetonitrile 용액에서 CV 실험 후 측정 한 EDS 결과를 나타내는 그림이다. 앞 절에서 PPy/SBA의 산화·환원 특성이 음이온에 의한 도핑·탈도핑이 일어나고 있다고 확인할 수 있었듯이 PPy/SBA 필름에서 Cl^- 이온이 검출 되었다. 또한 S 성분의 검

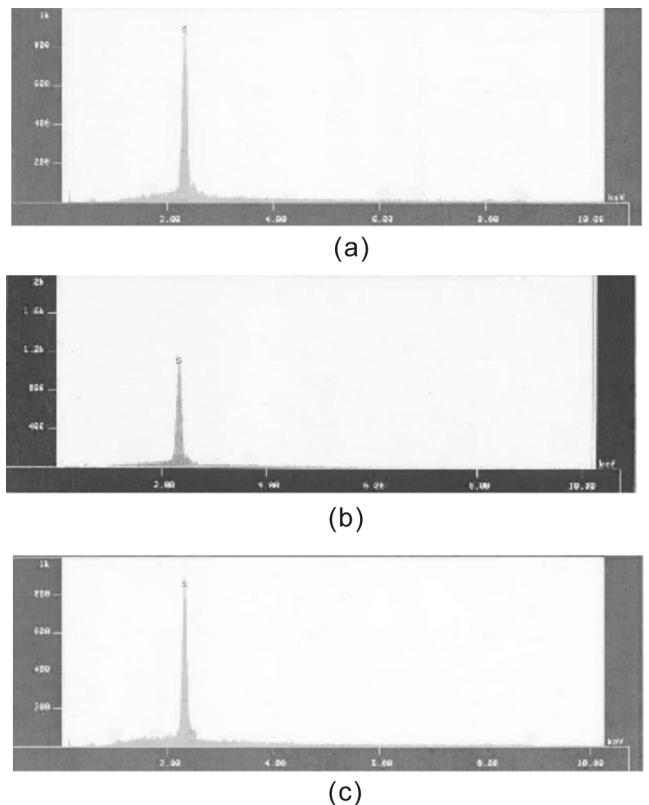


Fig. 12. EDS of (a) PPy/SBA, (b) PPy/BDS and (c) PPy/PVS film before measurement of CV.

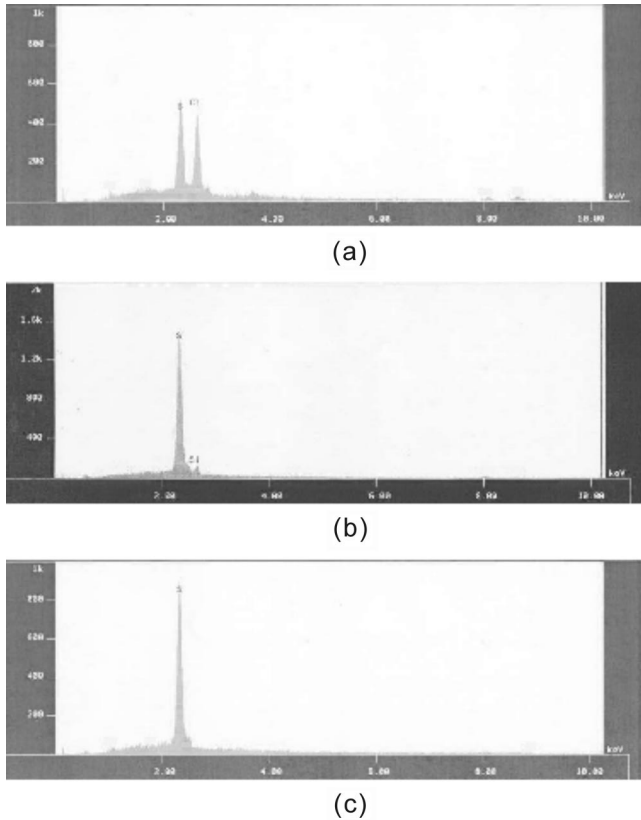


Fig. 13. EDS of (a) PPy/SBA, (b) PPy/BDS and (c) PPy/PVS film after measurement of CV.

출은 CV 과정에서 모든 SBA 이온이 탈도핑 되어 ClO_4^- 이온으로 대체 되지 않고 있음을 확인해주는 결과이다.

4. 결 론

전도성 고분자의 도펀트로 화학적 구조의 유사성과 크기에 따라 선택한 SBA, BDS, PVS를 사용하여 정전류 중합법으로 제조된 폴리피롤 전극의 전기화학적 평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 전해중합 효율은 BDS를 도펀트로 사용하였을 때 가장 우수하였고, 다음은 PVS SBA 순이었다. 또한 거대 고분자 이온인 PVS 전해중합 특성으로 전극표면층의 이온 확산에 필요한 전해중합 전위의 상승을 관찰하였다.

(2) 도펀트가 SBA인 폴리피롤 막은 산화과정에서 음이온 및 양이온 교환특성이 나타났다. 도펀트가 BDS인 폴리피롤 막은 전류밀도가 1 mA/cm^2 에서 가장 높은 속도상수 값을 나타내었다.

(3) BDS를 도펀트로 사용한 폴리피롤막의 경우, 선형분극법으로 구한 확산 계수가 임피던스 법으로 구한 확산 계수 보다 크며 이는 반응에 참여하지 않는 용광성분이 선형분극법에 포함되었기 때문이다.

참고문헌

1. MacDiarmid, A. G. and Epstein, A. J., "Secondary Doping in Polyaniline," *Synth. Met.*, **69**, 85-92(1995).
2. Osaka, T., Momma, T., Ito, H. and Scrosati, B., "Performances of Lithium/gel Electrolyte/Polypyrrole Secondary Batteries," *J. of Power Sources*,

- 68**, 392-396(1997).
3. Yatsuda, Y., Sakai, H. and Osaka, T., "Anion Doping-undoping Process of Electrochemically Polymerized Polypyrrole Film," *The Chemical Society of Japan*, **7**, 1331-1336(1985).
4. Mackay, R. A. and Texter, J., "Electrochemistry in Colloids and Dispersions," VCH, New York, 217-234(1995).
5. Matsunaga, T., Daifuku, H. and Kawagoe, T., "Development of Polyaniline-lithium Secondary Battery," *The Chemical Society of Japan*, **1**(1), 1-11(1990).
6. Kroschwitz, J. I., "Electrical and Electronic Properties of Polymer," John Wiley & Son, New York, 56-101(1988).
7. Somani, P. R. and Radhakrishnan, S., "Electrochromic Materials and Devices: Present and Future," *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 117-133(2002).
8. Morita, M., Miyazaki, S., Ishikawa, M., Matsuda, Y., Tajima, H., Adachi, K. and Anan, F., "Layered Polyaniline Composites with Cation-Exchanging Properties for Positive Electrode of Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1), L3-L5(1995).
9. Takeshita, K., Wernet, W. and Oyama, N., "Electrochemical Quartz Microbalance Investigation of a Poly(pyrrole)/Sulfated Poly(β -hydroxy-ether) Composite Film," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2004-2009(1994).
10. Shimidzu, T., Ohtani, A. and Honda, K., "Dual-Mode Behavior in Doping-Undoping of Polypyrrole with Alkanesulfonate," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2885-2890(1988).
11. Schaifker, B. R., Garcia-Pastoriza, E. and Marino, W., "The Growth of Polypyrrole Films on Electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 85-98(1991).
12. Mirmohseni, A., Price, W. E. and Wallace, G. G., "Electrochemically Controlled Transport of Small Charged Organic Molecules Across Conducting Polymer Membranes," *J. of Membrane Science*, **100**, 239-248(1995).
13. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods-Fundamentals and Application.*, John Wiley & Sons, New York(1980).
14. Hujisima, S., Aijawa, M. and Inoue, T., *Methods of Electrochemical Measurement*, Kihoudo, Tokyo(1988).
15. Gosser, D. K., *Cyclic Voltammetry*, VCH, New York(1993).
16. Bull, R. A., Fan, F. F. and Bard, A. J., "Polymer Films on Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **129**(5), 1009-1015(1982).
17. Housaka, T., "Preparation and Investigation of Thin Film of Conducting Polymer," *DENKI KAGAKU*, **58**(3), 218-226(1990).
18. Housaka, T. and Kadoma, S., "Polymer Secondary Batteries and Measurement Methods," *DENKI KAGAKU*, **60**(5), 369-375(1992).
19. Scully, J. R., Silverman, D. C. and Kendig, M. W., *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM, Philadelphia(1991).
20. Armstrong, R. D., Lindholm, B. and Sharp, M., "Impedance Characteristics of a Modified Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **202**, 69-74(1986).
21. Rubinstein, I., Rishpon, J. and Gottesfeld, S., "An AC-Impedance Study of Electrochemical Processes at Nafion Coated Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **133**(4), 729-734(1986).
22. Park, J. H., Lee, S. H., Kim, J. Y. and Joe, Y. I., "The Electrochemical Characteristics and Secondary Doping Effects of Poly(sodium 4-Styrenesulfonate) Doped Polyaniline," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 729-734(2002).