

CEMENTATION 공정으로 Cu(II)와 Ni(II) 이온을 각각 도우핑한 전도성 고분자의 전기화학적 특성 분석

윤 동화, 진 준형, 양 정훈, 민 남기, *홍 석민

Characteristics of electrochemical properties polypyrrole (PPy) film doped with Cu(II), Ni(II) by electrochemical cementation process

Dong-Hwa Yun, Joon-Hyung Jin, Jung-Hoon Yang, Nam-Ki Min, *Suk-In Hong

Abstract - 일반적으로, 전도성 고분자는 금속에 준하는 전기 전도도와 다공성을 이용한 전해질 이온 및 생체 고분자의 물리, 화학적 도우핑 능력을 장점으로 한다. 따라서, 이 분야의 최근 연구동향도 이온 도우핑에 의한 전도성 고분자의 전기 전도도 향상에 초점이 맞추어져 있으며, 이미 다수의 연구진에 의해 여러 가지 방법이 제시되었다.

본 논문은 전기 화학적 cementation 공정을 이용하여 금속 이온을 전도성 고분자에 도우핑하고 특성을 고찰하였다. 전도성 고분자로써 polypyrrole (PPy)을 사용하고, microparticles (구리와 니켈 이온)를 도펀트(dopant)로 하여 -1.5 V ~ 2 V의 범위에서 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry)을 이용해 organic-inorganic complex를 제작하였고, 각각의 전극을 비교, 분석 하였다. 구리 이온을 도우핑한 PPy 필름은 전기 전도도가 매우 우수하나 대기 중 공기 및 수분에 의해 쉽게 산화되므로 life-time이 짧다. 이를 보완하기 위하여 상대적으로 안정한 니켈 이온을 도우핑한 PPy 필름의 전기 화학적 특성을 고찰하였다. 전극의 표면은 SEM (Scanning Electron Microscopy), EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

1. 서 론

대부분의 고분자는 양호한 절연체이다. 그러나 최근에는 산업적 측면에서 금속에 비금가는 전도도를 갖는 고분자의 필요성이 증가하고 있다. 예를 들어, poly(N-vinyl-carbazole)은 광 전도성 물질로서, 빛을 받으면 어느 정도 전기를 통하며, 전자사진(duplicating machine) 산업에 이용된다. 또한 몇몇 고분자들은 열분해로 적절한 전도성을 보이는 chars를 생성한다. 1970년대의 중요한 발견 중의 하나인 poly(sulfur nitride)와 polyacetylene은 도펀트(dopants)를 도우핑하여 높은 전도성을 가지도록 제조되기도 하였다 [1-3]. 비록, 전도 메커니즘을 완벽하게 규명하지는 못하였지만, 고분자의 구조의 특성이 전도도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성은 다음과 같다 [4].

1. 비편재화 : 주사슬의 전도성을 위하여 공액 주조의 연결이 필요하다. 그러나, 경우에 따라서는 전하가 측쇄를 통하여 이동되기도 한다.
2. 도핑 : 도펀트는 불화비소 또는 할로젠과 같은 전자받개이거나 알칼리 금속과 같은 전자주개이다. 전도도는 도펀트의 농도에 따라 변화한다. 도핑은 폴리이소프렌과 같은 비공액 이중결합의 재배열을 통하여 공액의 전도성으로 만들기도 한다.
3. 모폴로지 : 전도성은 입체적인 배치는 물론 결정성의 영향을 받는다. 폴리아세틸렌 필름의 전도도는 분자 배향 방향으로 연신에 의해 증가한다.

도펀트는 전자주개 혹은 전자받개의 여하에 따라, 비편재화된 양이온 라디칼 또는 음이온 라디칼과 전하이동 복합물을 형성한다. 예를 들면, 폴리아세틸렌 전도성 이온에 의하면, 솔리톤(soliton)으로 불리는 비편재화된 영역

은 15개 결합길이에 이르고 이때는 이중결합 연장과 단일결합 단축에 기인하는 에너지 증가가 비편재화에 의한 안정화를 증가한다. 전도는 양성 또는 음성의 솔리톤을 통한 분자간 및 분자 내에서의 전자들의 이동을 포함하는 것으로 믿어진다. 분자간 전도는 결정성에 크게 의존하며, 이는 고분자 필름의 적절한 배향으로 폴리아세틸렌의 전도도 ($1.5 \times 10^5 \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에 이름)가 증가하는 사실로부터 알 수 있다.

다른 고분자들 가운데 도핑을 통하여 전도성을 보이는 것으로는 poly(p-phenylene), poly(phenylene sulfide), polypyrrole, 및 metal phthalocyanine 고분자 등이 있으며, 이들은 공액의 주사슬은 갖고 있지 않지만, 마주하며 "쌍인" 이중고리구조들의 면 사이를 통한 전자이동을 진행한다.

Polypyrrole, polyaniline, polythiophene과 같은 전도성 고분자들과 폴리머 필름에 도핑된 금속 입자에 의해 만들어진 전극에 대한 연구는 그들의 전기적인 촉매특성 때문에 최근 몇 년 사이에 주목을 끌고 왔다. 이렇게 제작된 전극들은 전기적인 촉매반응을 이용하여 amperometric, potentiometric 바이오센서들의 선택성과 감도를 향상시킬 목적으로 적용되고 있다.

일반적으로 polypyrrole 필름의 물성 변환을 위해 사용되는 금속입자는 백금, 니켈, 코발트 복합체이다. 이렇게 변환된 전극은 백금, glassy carbon, gold와 같은 불활성 전극에서 일반적으로 전기 화학적인 방법으로 합성된다. 이러한 합성방법으로는 폴리머 필름과 적절한 금속 이온이 포함되어 있는 용액 속에서 수행되는 ① cyclic voltammetry, ② potential step technique, ③ chronoamperometry, chronopotentiometry법 등이 있다 [5,6].

본 논문은 구리와 니켈을 도우핑하여 제조된 polypyrrole 전극을 바이오센서에 응용하기 위한 기초 실험으로서, 전기 화학적 cementation이라는 공정으로 변환된 고분자 전극을 제조하는 것으로 시작된다.

2. 본 론

2.1 실험 및 고찰

2.1.1 전극 셀의 구성

Pyrrole 전기 중합을 위한 작업 전극 기질은 SiO₂ 절연층이 성장된 n-type (100) 4-inch 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 photolithography를 이용해 패터닝하였으며, Pt의 집착력을 향상시키기 위해 Ti 200 Å을 증착 한 후 Pt를 100 °C에서 1000 Å 두께로 sputtering한 후 lift-off 공정으로 전극을 제작하였다 (area = 0.07 cm²). 기준 전극은 Saturated Calomel Electrode (SCE)를 사용했으며, 상대 전극은 Pt wire 전극을 사용하였다.

2.1.2 Pyrrole의 전기 화학적 중합

Pyrrole은 감압 증류법을 통하여 정제 후 사용하였으며, 작업 전극 표면에서의 pyrrole의 전기적 중합은 0.1M의 pyrrole 단량체와 0.1M의 옥살산 수용액에서 Potentiostat/Galvanostat (Model 263A, PerkinElmer)을 사용하여 진행되었다 [7]. 고분자 필름의 성장을 보여주는 그림 1은 일정 전압 (1.4 V vs. SCE)하에서의 전류-시간 곡선이다. 최초의 급격한 전류의 증가는 단량체의 산화 및 연속해서 일어나는 전기 화학적 중합에 의한 페러데이 전류와 전극 계면에서의 충전에 의한 곡선이다. 초기의 유도 기간 (약 2초간)에서의 전류의 증가는 폴리머의 종자 형성과 이와 연관된 폴리머 성장으로 설명되어진다. 유도 기간 이후의 전류의 감소는 폴리머 필름의 저항의 증가에 기인한 것이며, 이것은 cyclic voltamogram으로도 고찰 할 수 있다 (그림 2) [8].

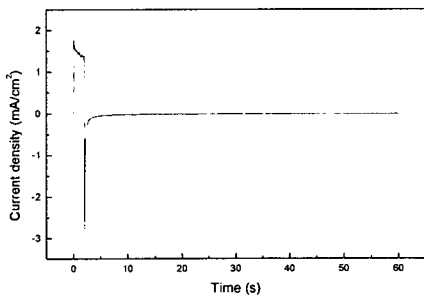


그림1. 일정 전압 (4V vs. SCE) 하에서 Pyrrole의 전기 화학적 중합 반응에 대한 시간 의존 전류 곡선 (표준상태, 0.1 M pyrrole, 0.1 M $H_2C_2O_4$)

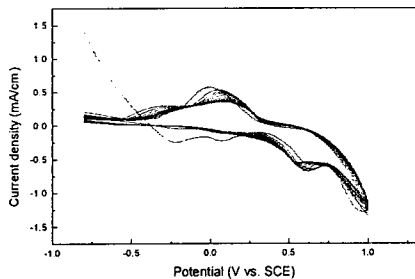


그림2. 산성 수용액에서의 pyrrole의 전기 화학적 중합반응에 대한 순환 전압 전류 곡선(0.1M pyrrole, 0.1M $H_2C_2O_4$).

2.2 Cu(II), Ni(II) 이온의 cementation 공정
 제작된 전극에 Cu(II) 이온 도우핑을 위한 cementation 공정은 $10^{-4}M$ $CuSO_4$ 의 수용액 상에서 진행되었다. Organic-inorganic 복합체를 형성하는 과정을 보여주는 그림 3은 Cu(II) 이온의 산화 환원 특성을 자세히 고찰 할 수 있다. Negative scan에서 Cu(II) 이온의 환원 피크는 I, II이며, reverse sweep에서 보이는 I', A, B는 산화 피크이다. Positive scan에서 피크 III과 IV는 pyrrole의 비가역적인 산화를 나타낸다 [9,10].

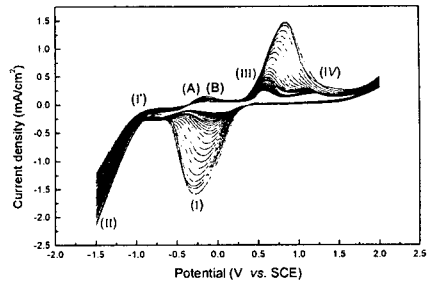


그림3. PPy 필름에 Cu 금속 입자의 도우핑에 대한 순환 전압 전류 곡선 ($1 \times 10^{-4}M$ $CuSO_4$ at a Pt electrode in 0.1M $H_2C_2O_4$)

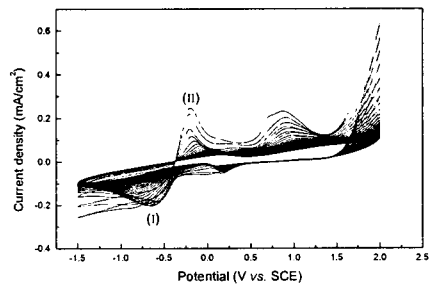


그림4. PPy/Ni 필름에 Ni 금속 입자의 도우핑에 대한 순환 전압 전류 곡선 ($1 \times 10^{-4}M$ $NiSO_4$ at a Pt electrode in 0.1M $H_2C_2O_4$)

Ni(II) 이온에 대한 cementation 공정은 $10^{-4}M$ $NiSO_4$ 의 수용액 상에서 진행되었다. 그림 4의 cyclic voltamogram에서 -0.55 V (I)에서 나타나는 피크는 Ni^{2+} 이온이 폴리머 매트릭스 안으로 이동하여 도우핑되는 것이며, -0.15 V (II)의 산화 피크는 Ni^{2+} 이온이 폴리머의 매트릭스로부터 빠져나오는 거동을 보여준다 [11,12].

2.3 Cu, Ni microparticles를 포함하는 PPy 필름의 표면 고찰

Cu와 Ni microparticles이 도우핑 되었는지의 여부는 SEM과 EDX spectroscopy를 이용하여 고찰하였다. 그림 7에서, PPy 필름에 도우핑된 Cu 입자들의 메인 피크가 8 keV에서 나타나는 것이 보인다. Si 피크는 전극의 기판으로 사용된 실리콘 웨이퍼에서 나온 것이며, 2, 9.4 11 keV에서 보이는 피크는 실리콘 웨이퍼위에 중착된 Pt에서 나온 것임을 알 수 있다. 0.4 keV에서 보이는 C 피크는 Pt 박막 전극에 전기 화학적 중합으로 고분자화된 PPy에서 나온 것이다. 그림 8에서는 7.5 keV에서 Ni 입자들의 메인 피크가 관찰된다. 다른 피크 역시 그림 7과 유사하게 관찰됨을 알 수 있다.

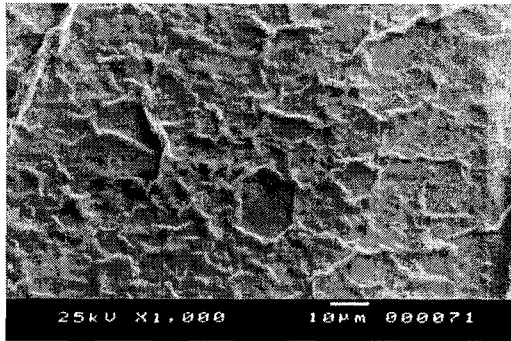


그림5. Cu 입자들이 도우핑된 PPy 필름의 SEM 이미지 (10^{-4} M CuSO_4 , 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

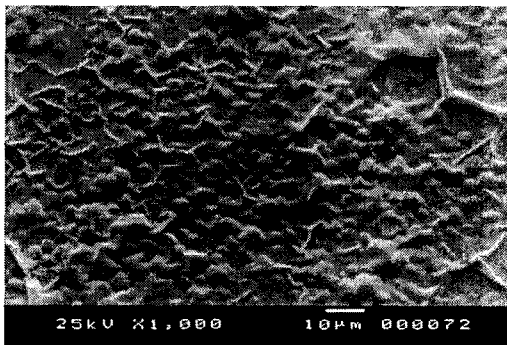


그림6. Ni 입자들이 도우핑된 PPy 필름의 SEM 이미지 (10^{-4} M NiSO_4 , 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

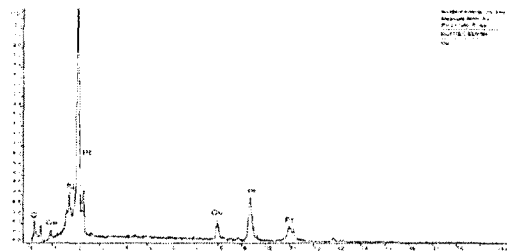


그림7. Cu 입자들이 도우핑된 PPy 필름의 EDX spectrum (10^{-4} M CuSO_4 , 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

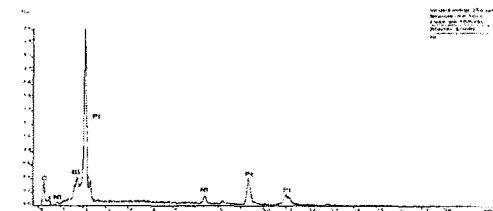


그림8. Ni 입자들이 도우핑된 PPy 필름의 EDX spectrum (10^{-4} M NiSO_4 , 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

3. 결 론

바이오센서에 사용되는 전극의 대다수들은 전도성 고

분자를 이용하여 제작된다. 본 논문에서 연구된 전기화학적 cementation 공정을 이용하여 제작된 PPy/Cu, PPy/Ni 필름은 기존의 PPy 필름보다 전도성이 뛰어나다. 뿐만 아니라 도우핑된 microparticle은 촉매적 특이성으로 인한 이점이 있다. 최근에는 적용범위를 전극에만 한정시키지 않고 포름산이나 메탄올 연료전지에 응용되고 있으며, 앞으로도 많은 연구가 진행될 것이다.

(참 고 문 헌)

- [1]L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, "Electrocatalytic reduction of proton on polypyrrole coatings onto aluminium modified by the electrochemical cementation process", *Electrochemistry Communication*, 2, 552-556, 2000
- [2]L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, "Preparation on iron of a polypyrrole (PPy) electrode modified with copper by the electrochemical cementation process", *J. App. Electrochem*, 30, 1143-1150, 2000
- [3]L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, "Electrocatalytic oxidation of methanol on PPY electrode modified by gold using the cementation process", *Synthetic Metals*, 123, 515-522, 2001
- [4]Malcolm P. Stevens "Polymer chemistry-an introduction, 2nd edition", 124-125, 1997
- [5]A. Q. Contractor, T. N. Sureshkumar, R. Narayanan, "Conducting polymer-based biosensor", *Electrochimica Acta*, Vol. 39, 1321-1324, 1994
- [6]Manju Gerard, Asha Chaubey, B.D. Malhotra, Application of conducting polymer to biosensor, *Biosensors & Bioelectronics*, 000, 000-000, 2001
- [7]F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron aqueous oxalic acid, *Electrochimica Acta*, Vol 39, 229-234, 1994
- [8]N. trombach, O. Hild, D. Schlettwein, Synthesis and electropolymerization of pyrrole-1-yl substituted phthalocyanines, *J. Mater. Chem*, 12, 879-885, 2002
- [9]J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, Electrochemical and spectroelectrochemical properties of copper(II) Schiff-base complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 321, 107-115, 2001
- [10]V. Misoska, J. Ding, J.M.Davey, Polypyrrole membranes containing chelating ligand: synthesis, characterisation and transport studies, *Polymer*, 42, 8571-8579, 2001
- [11]J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, Redox and electrocatalytic properties of electrodes modified by films of polypyrrole nickel(II) Schiff-base complexes, *J Electroanalytical Chemistry*, 447, 147-154, 1998
- [12]Ahmed Zouaoui, Oliver Stephan, Ali Ourari, Electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones at nickel microparticles dispersed into poly(pyrrole-alkyammonium) films, *Electrochimica Acta*, 46, 49-58, 2000