J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.9, No.1, February 1998, 44-51

수정진동자 분석기(QCA)를 이용한 폴리피롤 박막의 산화-환원반응 해석

장 상 목 · 김 종 민 · 박 지 선 · 손 태 일* · Muramatsu. Hiroshi**

동아대학교 공과대학 화학공학과, *중앙대학교 산업대학 생물공학과,
**Research Laboratory for Advanced Technology, Seiko Instruments Inc., Japan

(1997년 8월 4일 접수, 1997년 11월 22일 채택)

Analysis of the Redox Reaction for Polypyrrole Thin Film by Using a Quartz Crystal Analyzer

Sang-Mok Chang, Jong-Min Kim, Ji-Sun Park, Tae-Il Son*, and Muramatsu. Hiroshi**

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea,
*Dept. of Biotechnology., Chung-Ang Univ., Seoul 156-756, Korea
**Research Laboratory for Advanced Technology, Seiko Instruments Inc., Chiba 271, Japan

(Received August 4, 1997, Accepted November 22, 1997)

요 약 : 본 실험에서 QCA를 사용하여 $NaClO_4$, $LiClO_4$, $KClO_4$전해질 용액에서 전기중합한 폴리피롤 박막의 점탄성 특성을 in situ 분석하였다. 수정진동자를 특수 제작한 전기화학 분석셀에 넣어 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로 사용하였다. 공진주파수와 공진저항 상관도 (F-R)도를 이용하여 폴리피롤 박막의 점탄성을 해석하였고 AFM 사진과 비교 검토하였다. 피롤을 정전류에서 중합하여 피막한 수정진동자를 이용하여 순환전위주사하면서 공진주파수, 공진저항, 전류를 측정하여 폴리피롤 박막의 산화-환원 반응 거동을 분석하였다. 본 실험 결과, 전기중합 초기에는 피롤 박막이 탄성적으로 거동하다가 중합되어 감에 따라 점차 점탄성막으로 변하여 감을 알 수 있었다. 동시에 박막 사이로 전해질 용액이 침투됨에 따라 박막의 두께가 증가하면서 표면 형상도 변화하였다. 이와 같은 현상은 중합할 때의 전해질과 전위주사할 때의 전해질 용액을 변화시키면서 순환전위주사하여도 발생하였다.

Abstract : In this work, the in-situ viscoelastic characteristics of electropolymerized polypyrrole (Ppy) thin film were investigated in the electrolyte solutions of $NaClO_4$, $LiClO_4$, and $KClO_4$ by using quartz crystal analyzer (QCA). One side of quartz crystal was used as a working electrode mounted in a special fabricated QCA electrochemical cell. The resonant frequency and resonant resistance diagram (F-R diagram) was used to interpret the viscoelastic characteristics of Ppy thin film and compared with AFM photograph. The resonant frequency, resonant resistance, and current were measured to analyze the redox reaction behaviors when the cyclic voltammetry was performed using AT-cut quartz crystal electrode coated with galvanostatically polymerized Ppy film. The result suggests that the Ppy film polymerized onto the crystal behaves as a rigid elastic layer at the initial stage of electropolymerization, while the film becomes a viscoelastic layer the polymerization proceeds further. At the same time, the film thickness increases and some morphological changes take place due to the penetration of electrolyte solution into the film. These phenomena take place when cyclic voltammetry was performed using different electrolyte solution compared with polymerization process.

1. 서 론

과학 기술 문명의 발전은 에너지 과소비를 낳게 되었고, 이는 자원을 고갈시키고, 환경오염을 유발하게 되었다. 이들 문제에 능동적으로 대처하기 위하여 대체에너지 개발에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있다. 이러한 연구 가운데 에너지 저장용 신소재로써 도전성 합성 고분자에 관한 연구가 주목받고 있다. 이는 고분자 소재는 합성조건과 사용조건을 변화시킴으로써 광범위하고 다양한 응용 가능성이 있기 때문이다[1].

폴리피롤은 도전성 합성고분자의 대표적인 것으로, 폴리아닐린, 폴리페닐린, 폴리비닐렌 등과 함께 차세대 대체 에너지의 개발에 있어서 중요한 고분자 재료로서 크게 주목받고 있다. 이들 도전성 고분자는 다양한 조건하에서 전기중합이 가능하며 기존의 도전성 재료와는 달리 환경오염물질을 배출하지 않

기 때문에 활발히 연구 검토되고 있다[2]. 폴리피롤 등 전도성 고분자에 대한 기존의 연구들은 전기 중합조건에 따른 전기중합 박막의 도전성과 균질성 등 전기 역학적 특성 분석에 관한 것이 대부분이었다. 최근에 본 연구그룹을 중심으로 고감도의 질량 계측소자[3]와 액체의 점도 계측소자[4~5]로 알려진 Quartz Crystal Analyzer(QCA)를 이용하여 중합과정에서의 중합막의 동특성 변화와 중합막의 물리화학적 특성 변화에 대한 in situ 분석이 활발하게 연구되고 있다.

수정진동자는 가스 계측[6, 7]과 점도 계측[8~12], 전기화학 반응 계측[13, 14] 등에 이용되고 있다. 수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 역학적 저항이 커서 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나 실제에 있어서 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 Nomura[8] 등에 의해서 밝혀졌으며, 액체의 종류에 따라 발진주파수가 변하기 때문에 액체크로마토그래피의 검출기로 응용하고자 하는 연구도 검토되고 있다.

수정진동자의 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용한 계측의 대표적인 것으로는 금속 이온이나 음이온을 수정진동자 표면에 석출시켜서, 이에 따른 수정진동자의 발진주파수의 변화를 측정함으로써 석출된 이온량을 계산하는 것이다[15]. 이는 수정 진동자의 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작용전극으로 사용하여 전기화학 반응을 일으킴과 동시에 발진주파수 변화를 측정하는 것이다. 액체의 물성 즉 점탄성막 측정에 대한 응용은 극히 최근에 연구 보고되고 있지만 실용적인 응용이 필자들에 의해 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정의 지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다[16~19]. 이 점성변화를 측정함으로써 체내 발열물질의 일종인 엔도톡신의 분석이나 혈액의 응고반응의 해석, 액정이나 지질 등의 고분자 박막의 상전이 분석 등을 할 수 있다.

전기화학적 계측에 QCA를 이용하는 경우에는, 전기화학 계측장치만으로는 해석되지 않는 현상들에 관한 해석도 가능해진다. 전기화학적인 계측에서는 용액 중의 금속이온을 수정진동자 표면에 석출시켜 농도를 측정하거나 전극 반응에 따른 질량변화를 측정한다. 그리고 공진저항을 동시에 측정하여 해석함으로써 전기화학 중합막의 유변학적 동특성을 해석할 수 있으며 표면 형상구조도 간접적으로 유추할 수 있다. 이 방법은 전극의 부식, 전기중합 조건의 검토, 전해 중합막 생성 과정 해석, 전지의 제작 등 각종 분야에 응용할 수 있다[20]. 이들의 기초적인 연구를 하는데 있어서 전기화학 계측은 매우 중요하다. 수정진동자를 이용함으로서 전류 이외에 전극 표면에 있어서의 중량변화와 중합막의 상태가 분석 가능하게 되어 보다 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다.

본 논문에서는 ClO_4^-를 공통 음이온으로 하여 양이온을 변화시켜 피롤단량체를 전기중합하여 수정진동자 표면에 폴리피롤 박막을 피막한 후, 폴리피롤 박막이 피막된 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로 사용하여, 다양한 조건하에서 전위주사하여 폴리피롤 박막의 산화-환원반응에 따른 유변학적 동특성 변화를 공진저항과 공진주파수, 그리고 전류를 측정함으로써 분석하였다.

2. 이 론

2.1. 수정진동자 표면의 점탄성 변화와 공진저항과 공진주파수 변화와의 상관관계

수정판의 양면에 전극을 부착하고 발진회로를 통하여 RF 전위(Radio Frequency Voltage)를 인가하면 수정판의 형상과 특성에 따라 고유의 진동수로 공진한다. AT-cut 수정진동자의 경우, 수정의 두께방향의 진동모드로 진동한다(Fig. 1). 수정진동자의 표면이 액체와 접하여 진동하는 경우 용액이 갖는 점성 때문에 용액과 수정진동자 표면 사이에는 전단응력에 의한 기계적인 저항이 생긴다. 이 전단응력에 의한 기계적인 저항이 일종의 질량부하 작용을 하게 되고 이에 따라 공진주파수도 변하게 된다.

액체 중에서 횡 방향으로 탄성진동을 하는 경우 액체와 접한 수정진동자의 발진 주파수 특성은 Kanazawa 등에 의해 식 (1)와 같이 유도되었다[4].

$$\Delta F = -F_s^{\frac{3}{2}} (\eta \rho_L / \pi \mu \rho_Q)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

여기서, η는 액체의 점성, μ는 수정의 탄성, ρ_L은 액체의 밀도, ρ_Q는 수정의 밀도이다.

그리고 널리 알려진 수정진동자의 전기적 등가회로와 역학적인 등가회로 모델로부터, 공진상태에서 점성변화를 의미하는 수정진동자의 공진저항 R_l은 다음과 같이 유도된다.

$$R_l = (2\pi F_s \rho_L \eta)^{\frac{1}{2}} A / k^2 \quad (2)$$

여기서 A는 수정진동자의 표면적, k는 전기-기계 변환계수이다.

식 (1)과 (2)에서 수정진동자의 공진주파수 변화와 공진저항 R_l을 측정하여 비교함으로서 용액의 점도와 밀도의 변화를 고찰할 수 있다.

2.2. 박막의 점탄성에 따른 공진주파수와 공진저항의 변화

중량변화계측의 변수인 수정진동자의 공진주파수와는 다른 공진저항이라는 변수가 최근에 수정진동자 전극표면 위에 피막된 박막의 점탄성 분석에서 주목받고 있다. 식 (1)과 (2)로부터 수정진동자 전극표면 위에 각종 박막이 피막되었을 때 박막의 점탄성 특성에 따른 대표적인 공진주파수 변화와 공진저항 변화와의 정성적인 상관관계를 Fig. 2에 도식하였다.

공기중에서 진동하고 있는 수정진동자를 용액에 담그면 수정진동자는 전단응력에 의해 진동할 때 역학적 저항을 받아 진동에너지가 감소하게 된다. 역학적 저항에 의한 진동에너지의 감소는, 용액에 의한 일종의 질량부하효과로 작용하여 공진주파수와 공진저항 모두 식 (1)과 (2)에 준하여 변화한다[21]. 따라서 F-R도에서 점 a에서 점 b로 이동하게 된다. 그리고 용액속에서 수정진동자 전극 위에 박막이 피막되면 피막된 박막의 점탄성에 따라 밑줄 친 부분내에서 공진주파수와 공진저항이 변화하게 된다. 이와 같이 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 분석함으로써 다양한 물성의 박막의 유변학적 동특성을 해석할 수 있다[22].

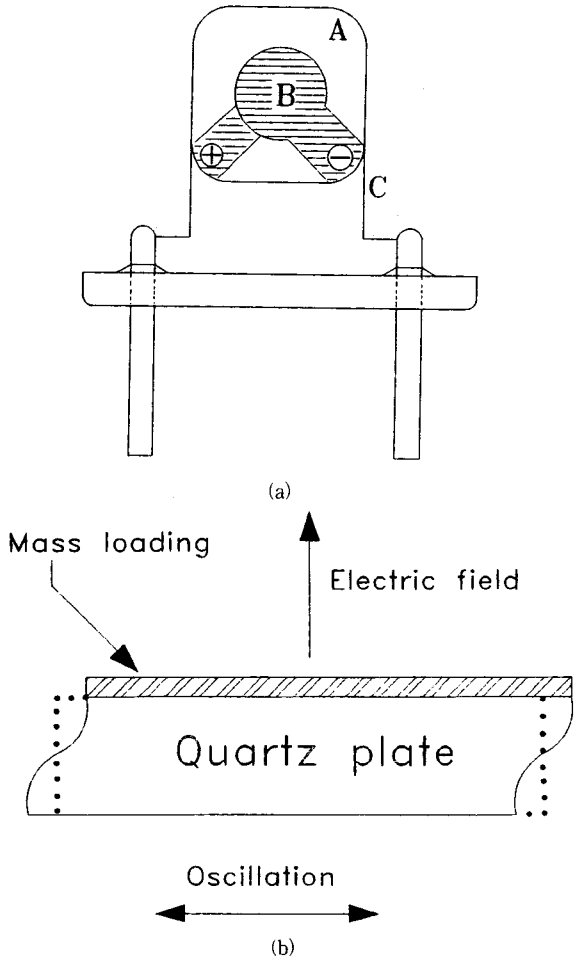


Fig. 1. Schematic diagram of (a) AT-cut quartz crystal and (b) its shear vibration model.
A. quartz crystal, B. electrode, C. lead wire

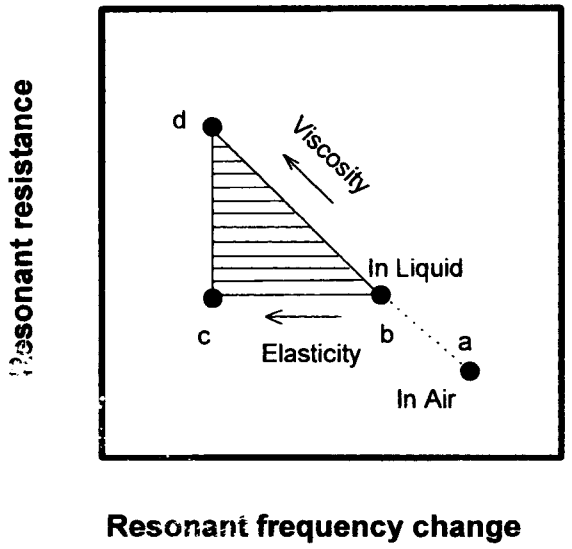


Fig. 2. The quantitative relations of resonant frequency change and resonant resistance for various film coated AT-cut quartz crystal.

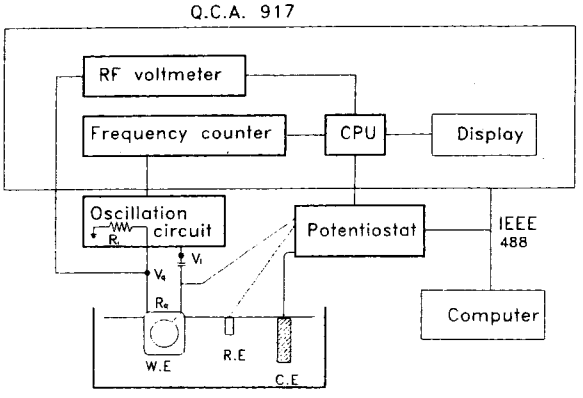


Fig. 3. Schematic diagram of QCA measuring system coupled with electrochemical analyzer.

3. 실 험

3.1. 시약 및 장치

금을 스파터링한 AT-cut 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로, 1.5×4.5 ㎠의 백금판을 상대전극으로 사용하였다. At-cut 수정진동자는 9 MHz의 공진주파수를 가진 수정판 양면에 크롬을 200 nm 스파터링한 다음, 그 위에 금을 2000 nm 스퍼터링하여 전극을 형성하였고 이 때의 전극면적은 0.2 cm^2이고, 공진주파수는 8.99 MHz였다. 피롤 단량체와 그 밖의 다른 시약은 모두 Wako Pure Chemical의 특급시약을 사용하였고 증류수는 2차 증류수를 사용하였다.

실험장치로는 포텐시오스타트(Solartron, Model 1286), 수정진동자분석기(QCA 917, Seiko EG &G)를 사용하였으며 분석결과는 IEEE 488 인터페이스로 연결된 마이크로 컴퓨터(NEC PC9801)로 처리하였다.

3.2. 실험방법

전기 중합하면서 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하는 분석장치와 원리도를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3과 같이 수정진동자의 한쪽면만 전해용액과 접하여 반응하도록 설계한 수정진동자 분석용 봉합셀에 수정진동자를 장착시킨 다음 0.1 mol $NaClO_4$, $LiClO_4$, $KClO_4$의 전해질 용액에 피롤 단량체를 혼합하여 피롤의 농도가 0.1 mol되게 하여 0.1 mA/cm^2의 정전류로 180초 동안 전기중합하여 수정진동자의 전극 위에 피막하였다. 중합과정에서 피롤 중합막의 표면형상 구조 변화와 QCA의 분석 결과를 비교하기 위하여 0.1 M $KClO_4$전해질 용액에서 0.1 mA/cm^2의 정전류로 중합하면서 시간에 따른 피롤 중합막의 표면형상을 AFM으로 촬영하여 점탄성 변화와 비교 분석하였다.

0.1 M $LiClO_4$전해질에 넣어 전위주사속도 50 mV/s, 전위주사의 범위 -1250 mV에서 1250 mV(vs. Ag/AgCl)로 하여 전위주사하여 안정한 전위주사 범위를 정하였다. 0.1 M $LiClO_4$ 전해질에서 중합하여 폴리피롤 박막을 피막한 수정진동자를 0.1 M $NaClO_4$와 0.1 M $LiClO_4$ 전해질 용액에서 전위주사속도 100 mV/s, 전위주사 범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 하여 30회 전위주사하여 그 결과를 비교하였으며 또한, 0.1 M

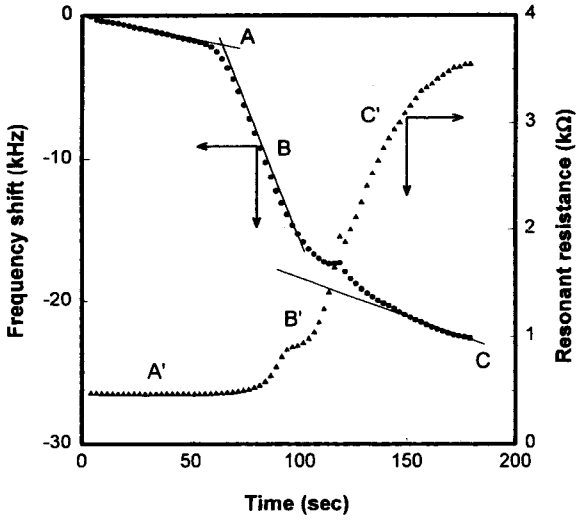


Fig. 4. Resonant frequency and resonant resistance changes with time during galvanostatic polypyrrole deposition onto the surface of AT-cut quartz crystal in 0.1 mol $KClO_4$ electrolyte solution.

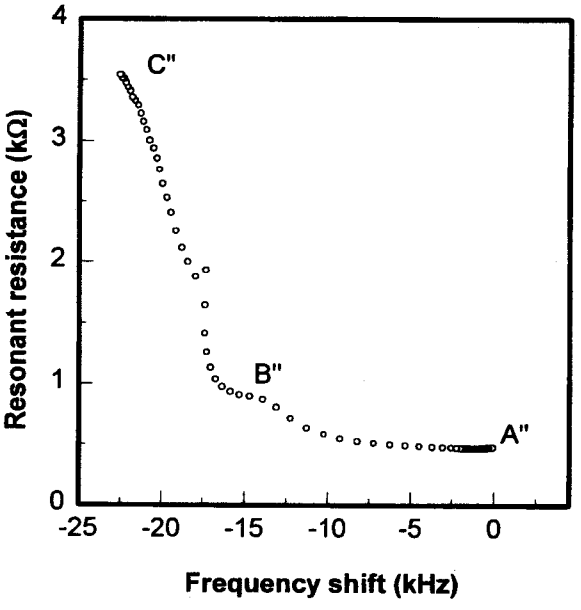


Fig. 5. Resonant frequency and resonant resistance (F-R) diagram during galvanostatic polypyrrole deposition for 180sec.

$NaClO_4$ 전해질에서 폴리피롤막을 중합하여 0.1 M $LiClO_4$와 0.1 M $NaClO_4$전해질 용액에서 전위주사속도 100 mV/s, 전위주사 범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 하여 30회 전위주사하여 그 결과를 비교하였다. 산화-환원반응에 대한 전해질 농도의 영향을 살펴보기 위하여 0.1 M $NaClO_4$ 전해질에서 폴리피롤막을 중합하여 0.01 M과 0.5 M의 $NaClO_4$ 전해질 용액에서 전위주사속도 50 mV/s, 전위주사 범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 하여 전위주사하였다. 전위주사 조건을 변화시켜 전위주사할 때 전위에 따른 공진주파수와 공진저항 그리고 전류를 동시에 측정하여 상호 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 피롤 중합막의 시간에 따른 표면형상 구조와 유변학적 변화

0.1 M $KClO_4$ 전해질 용액에서 0.1 mol 피롤단량체를 0.1 mA/cm^2의 정전류로 180초간 중합하면서 중합 시간에 따른 공진주파수와 공진저항 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 공진주파수는 A, B, C의 3가지 기울기로 변화하였다. 공진저항의 변화도 A′, B′, C′의 3영역으로 나누어 볼 수 있지만 공진주파수 변화보다 복잡한 양상을 나타내고 있다. 피롤막의 중합초기에는 탄성막이 형성되기 때문에 공진주파수는 감소하지만 공진저항은 거의 일정하다. 그러나 피롤 중합막이 어느 정도 형성되고 나면 중합막 내부로 전해질 용액이 침투하여 막이 팽윤되면서 피롤 중합막의 점성이 점점 증가하여 공진주파수 변화에 따라 공진저항도 급격하게 변화하는 거동을 보이며, 공진주파수 변화가 급격하게 되는 것도 막의 팽윤에 따른 질량부하 효과 때문으로 사료된다. 그러나 어느 한계에 도달하면 공진주파수와 공진저항의 변화가 완만하게 된다.

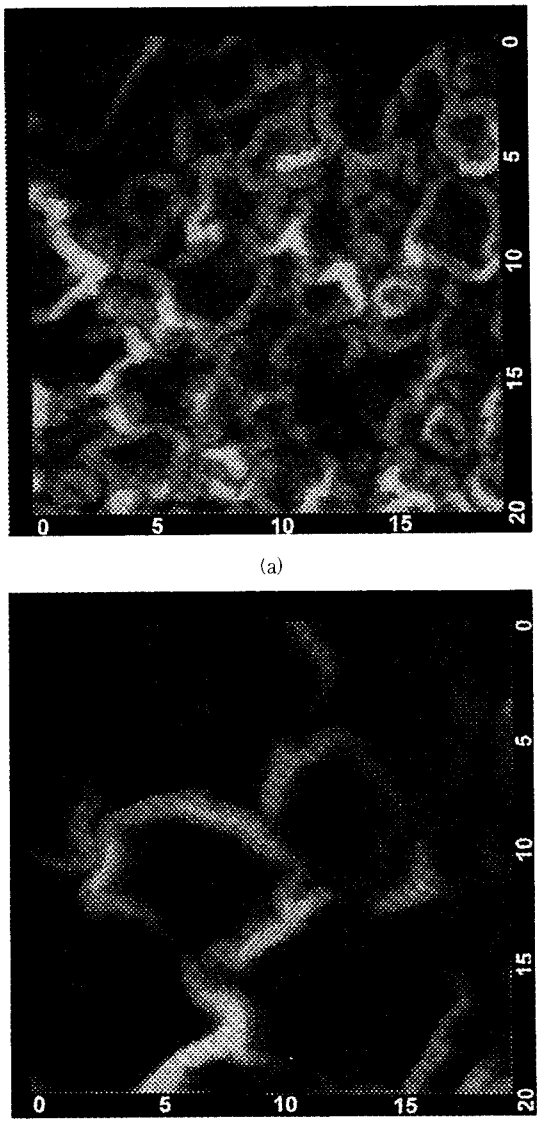
이들 결과를 유변학적 측면에서 보다 상세하게 해석하기 위하여 공진주파수와 공진저항 변화의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 반응초기 공진주파수가 10 kHz 변화할 때까지 피롤은 탄성막 형태로 중합되기 때문에 공진주파수는 변화하지만 공진저항은 450Ω으로 거의 일정하다. 그 이후, 박막을 형성한 폴리피롤 속으로 ClO_4^-와 전해질 용액이 침투해 감에 따라 중합막이 탄성막에서 점점 점탄성막으로 변하기 때문에 공진주파수와 공진저항이 동시에 변화한다.

점탄성막과 탄성막에서의 표면형상 구조의 변화를 살피기 위해 AFM(Model SPI 3700) 사진을 찍어 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)와 Fig. 6(b)는 각각 50초, 180초간 중합한 폴리피롤막의 표면 사진이다 (Dimension 20×20 ㎛). 180초간 중합한 Fig. 6(b)의 경우, 50초간 중합한 Fig. 6(a)에 비해 전해질 용액의 침투에 따라 막의 팽윤되어 있음을 알 수 있다. 즉 막의 표면형상구조의 변화에 따른 기계적 저항이 증가하고 있음을 알 수 있다.

4.2. 전위주사 범위 결정

안정한 전위주사 범위를 결정하기 위하여 0.1 mol 피롤단량체, 0.1 M $LiClO_4$ 전해질 용액에서 0.1 mA/cm^2의 정전류로 180초간 중합한 피롤막을 피막한 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로 하여 0.1 M $LiClO_4$ 전해질 용액에서 전위주사속도 50 mV/s, 전위주사 범위 -1250 mV에서 1250 mV(vs. Ag/AgCl)로 전위주사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7의 전위-전류 곡선에서 폴리피롤 중합막이 피막된 수정진동자 전극의 산화는 550 mV에서 환원은 200 mV에서 일어났는데 넓은 전위 범위에서 전위주사함으로써 물과 전해질 등의 산화·환원에 의한 불안정한 I-V특성을 나타내고 있다. A점에서는 물과 전해질 등의 산화에 의하여 산소가 발생하였고 B점에서는 물과 전해질염의 환원에 의하여 수소가 발생하였



(a)

(b)

Fig. 6. AFM photograph of polypyrrole thin film: (a) polymerized for 50sec and (b) polymerized for 180sec.

다. 그리고 불연속점은 처음 전위주사할 때 정지상태에서 측정 모드로 변환시킴으로 생기는 현상으로 특별한 물리적 의미는 없는 것이다. 이 결과를 토대로 폴리피롤 중합막 전극이 안정하게 산화-환원 반응을 하는 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl) 전위 영역에서 전위주사하면서 폴리피롤 중합막 전극의 특성을 분석하였다[23].

4.3. 폴리피롤 박막 특성에 대한 양이온의 영향

0.1 M $LiClO_4$전해질 용액에서 0.1 mA/cm^2의 정전류로 180초간 피롤을 전기중합하여 피막한 수정진동자의 한쪽 전극을 0.1 M $NaClO_4$와 0.1 M $LiClO_4$전해질 용액에 넣어 전위주사속도 100 mV/s, 전위주사 범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 30회 전위주사 하였을 때 전위에 따른 전류, 공진주파수, 공진저항의 변화를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

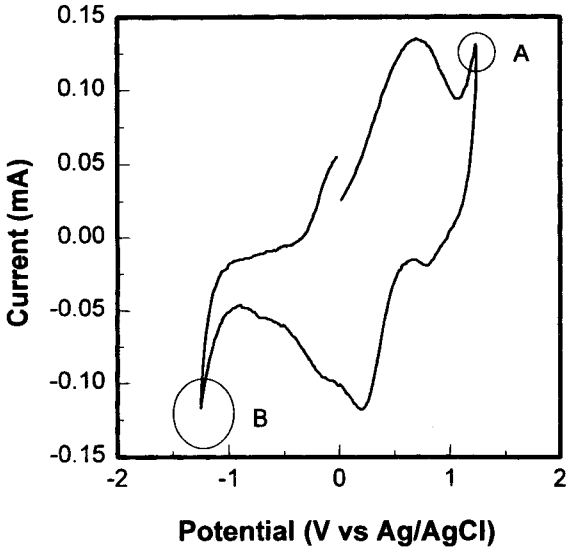


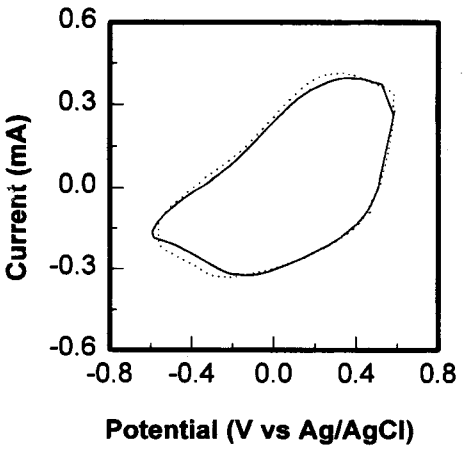
Fig. 7. Cyclic voltammetry of Ppy film deposited AT-cut quartz crystal prepared in the 0.1M $LiClO_4$ solution and cycled in 0.1M $LiClO_4$ electrolyte solution.

전위-전류곡선인 Fig. 8(a)와 Fig. 9(a)를 비교하면, 수화이온의 유효 반지름이 큰 Li^+이온 용액에서 전기중합한 경우보다 수화이온의 반지름이 작은 Na^+이온 용액에서 전위주사를 한 경우가 중합된 폴리피롤 박막 내의 Na^+이온의 이동이 용이하기 때문에 전위에 따른 전류의 변화가 크다는 것을 알 수 있다. 그리고 M. Peter가 발표한 박막의 전도도를 나타내는 측도인 V-I곡선의 면적을 비교하여도 Na^+이온 용액에서 전위주사하는 경우가 Li^+이온 용액에서 전위주사하는 경우보다 전도도가 높다는 것을 알 수 있다[24].

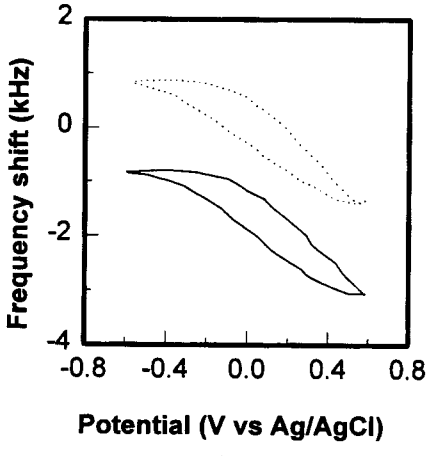
폴리피롤 중합막의 중량 변화를 나타내는 전위-공진주파수 곡선인 Fig. 8(b)와 Fig. 9(b)를 비교하면, Na^+이온 용액에서 전위주사를 하면 전위주사에 따라 박막의 중량이 증가하는데 비해, Li^+이온 용액에서 중합하는 경우 전위주사에 따른 박막의 중량 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 Na^+이온에서 전위주사를 하는 경우, 수화이온 지름이 상대적으로 작으면서도 분자량이 큰 Na^+이온이 폴리피롤 박막 속으로 도핑되고, 분자량이 상대적으로 적은 Li^+이온이 디도핑되기 때문이라고 생각된다.

그리고 수정진동자 표면에서의 기계적 저항의 측도인 공진저항을 나타내는 전위-공진저항 곡선인 Fig. 8(c)와 Fig. 9(c)를 비교하면 수화 이온 지름이 큰 Li^+이온 용액에서 전반적으로 공진저항이 크다는 사실을 알 수 있고, 또 전위 변화에 따라서는 공진저항의 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 이와는 반대로 0.1 M $NaClO_4$ 전해질 용액에서 폴리피롤 박막을 중합하여 0.1 M $LiClO_4$와 0.1 M $NaClO_4$ 전해질 용액에서 같은 조건으로 전위주사하여 비교한 결과, 수화 이온 지름이 큰 Li^+이온의 이동이 Na^+보다는 용이하지 않았다는 사실을 알 수 있었다.

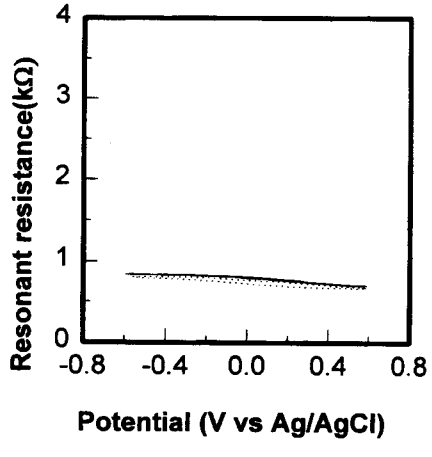
이들 특성을 비교하기 위해서 30회 전위주사한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10의 전위-전류곡선에서 산화, 환원피크의 크기가 0.1 M $LiClO_4$전해질 용액에서 전기중합하여 0.1 M $NaClO_4$전해질 용액에서 전위주사한 경우가 0.1 M $NaClO_4$에서



(a)



(b)

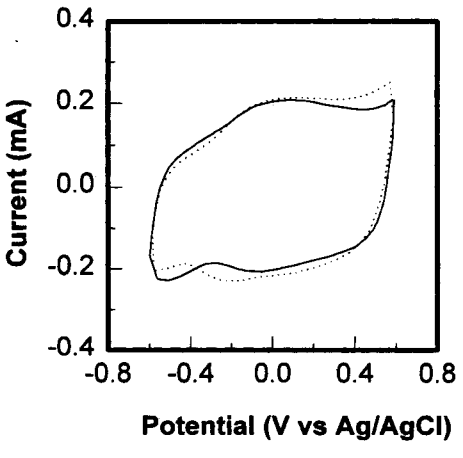


(c)

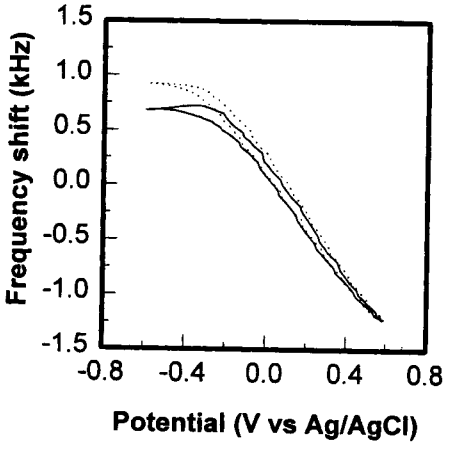
..... 1 st Cycle

——— 30 th Cycle

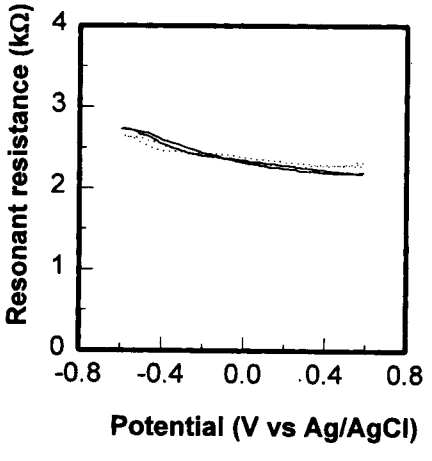
Fig. 8. Cyclic voltammetry of Ppy film deposited AT-cut quartz crystal prepared in the 0.1M $LiClO_4$ solution and cycled in 0.1M $NaClO_4$ electrolyte solution: (a) potential-current (V-I) (b) potential-frequency shift (V-F) and (c) potential-resistance (V-R).



(a)



(b)



(c)

..... 1 st Cycle

——— 30th Cycle

Fig. 9. Cyclic voltammetry of Ppy film deposited AT-cut quartz crystal prepared in the 0.1M $NaClO_4$ solution and cycled in 0.1M $LiClO_4$ electrolyte solution: (a) potential-current (V-I) (b) potential-frequency shift (V-F) and (c) potential-resistance (V-R).

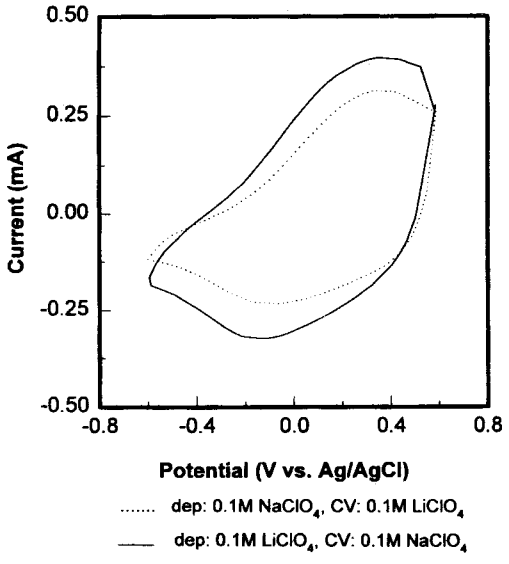


Fig. 10. Effects of cation on the cyclic voltammetry of Ppy thin film, compared after 30 cycled.

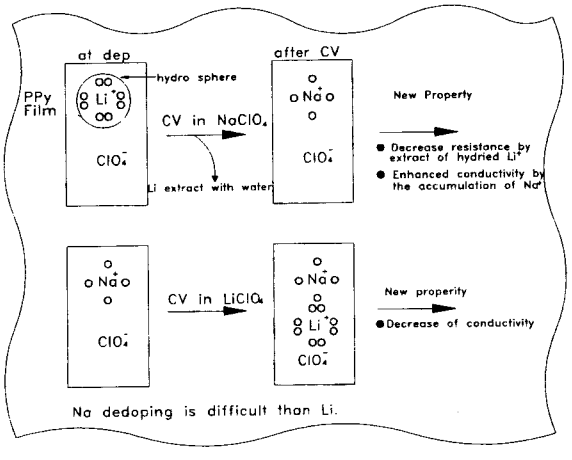


Fig. 11. The schematic diagram of cation transfer mechanism based on the results of Fig. 8 and Fig. 9.

중합하여 0.1 M $LiClO_4$전해질 용액에서 전위주사한 경우보다 크다는 사실을 알 수 있고, 산화, 환원 전위는 거의 같다는 사실도 알 수 있다. 그리고 V-I면적에서 유추한 전도도를 비교하면 $LiClO_4$전해질에서 중합하여 $NaClO_4$전해질 용액에서 전위주사한 경우가 $NaClO_4$전해질 용액에서 중합하여 $LiClO_4$전해질 용액에서 전위주사한 경우보다 크다는 사실을 알 수 있다. 이는 수화 유효지름이 작은 Na^+이온이 쉽게 폴리피롤 중합막 속으로 이동하기 때문이라고 생각된다.

이들 결과를 정리하면 Fig. 11과 같다. Fig. 11에서 보듯이 $LiClO_4$전해질 용액에서 중합된 경우는 전위주사가 진행되면서 수화 이온 지름이 큰 Li^+이온이 폴리피롤 박막속에서 전해질 용액으로 빠져나오고 수화 이온 지름이 작으면서 분자량이 크고 이온 전도도가 큰 Na^+ 이온이 막내로 들어가면서 전반적으로 전도도가 커지고, 폴리피롤 박막의 중량이 증가하게 되다고 생각된다. 반면 $NaClO_4$전해질 용액에서 중합한 경우 수화 이온 지름이 상대적으로 작은 Na^+이온이 폴리피롤 박막에서 빠져나오기가 어려워서 전위주사에 따른 이온 이동이 작은 것으로 사료된다.

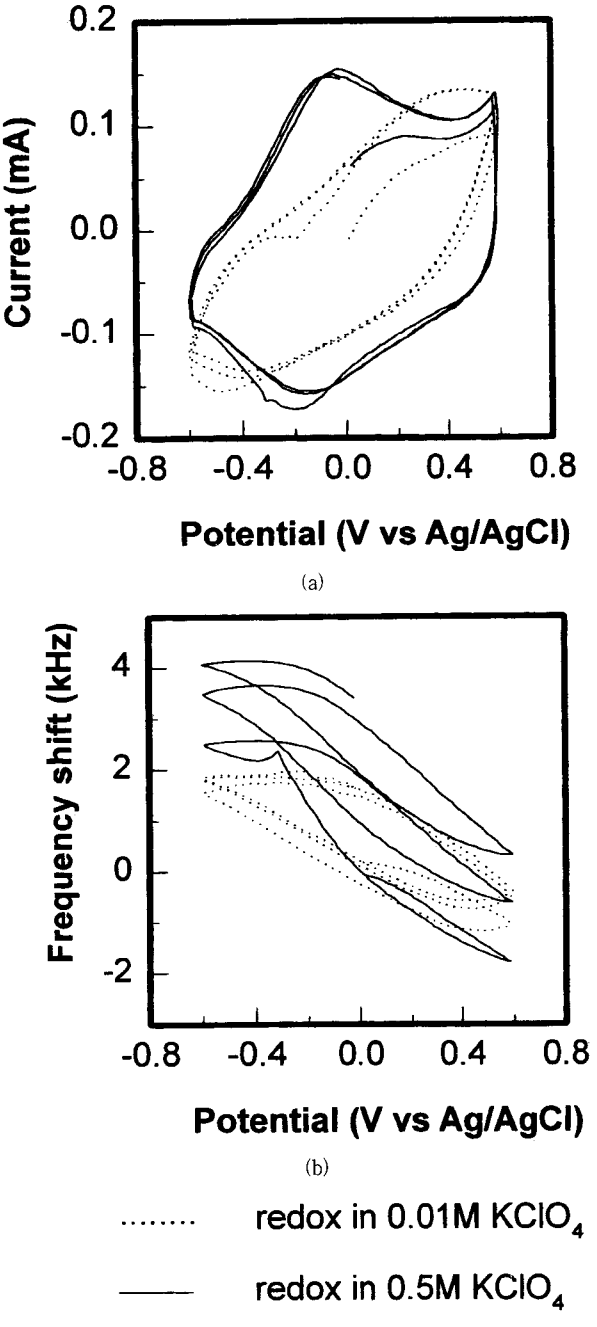


Fig. 12. The effect of electrolyte concentation on the cyclic voltammetry of Ppy thin film prepared in 0.1M $NaClO_4$ solution: (a) potential-current and (b) potential-Frequency shift.

4.4. 산화-환원반응에 대한 전해질 농도의 영향

폴리피롤 중합막의 산화-환원반응에 대한 전해질 농도의 영향을 살펴보기 위하여 0.1 M $NaClO_4$전해질 용액에서 폴리피롤을 중합하여 피막한 수정진동자를 0.01 M과 0.5VM의 $NaClO_4$

전해질 용액에 넣어 전위주사속도 50 mV/s, 전위주사 범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 전위주사 하여 전위에 따른 전류와 공진주파수 변화를 Fig. 12에 나타내었다

Fig. 12(a)의 전위-전류 곡선을 보면, 전기중합때보다 고농도의 전해질에서 전위주사를 하면 산화-환원 피크가 뚜렷하게 나타나지만, 전기중합때보다 낮은 농도의 전해질에서 전위주사를 하면 산화-환원 피크가 뚜렷하지 않다는 사실을 알 수 있다. 그리고 박막의 전도도 측도인 V-I면적을 비교하여도 고농도의 전해질 용액에서 박막의 전도도가 저농도의 전해질 용액에서 보다 크다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 12(b)의 전위-공진주파수 곡선을 보면 고농도 전해질 용액에서 전위주사를 하면 전위주사에 따라 전해질 이온의 이동과 축적이 현저하게 일어나서 공진주파수가 전위주사에 따라 계속 감소함을 알 수 있다. 저농도의 전해질 용액에서 전위주사를 하는 경우, 그 변화가 미미하다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

본 실험에서는 각종 전해질 용액에서 폴리피롤을 전기중합하여 폴리피롤 중합막의 표면 형상과 유변학적 동특성을 QCA와 AFM을 이용 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

ClO_4^-를 공통 음이온으로 하고 양이온을 Na^+, Li^+, K^+로 변화시켜 피롤 용액을 0.1 mA/cm^{2}의 정전류로 중합하여 가면서 분석한 결과, 폴리피롤이 어느 정도 중합된 이후 폴리피롤 막속으로 음이온과 전해질 용액이 침투해 감에 따라 중합막이 탄성막에서 점점 점탄성막으로 변하였고, 음이온이 이동할 때 함께 이동한 양이온의 수화반지름의 영향도 받았다. 그리고 표면형상 구조를 AFM으로 촬영한 결과 중합시간에 따라 중합박막이 팽윤되고 있음을 확인할 수 있었다. 각종 전해질 용액에서 중합한 폴리피롤 박막을 피막한 전극을 작용전극으로 사용하여 $LiClO_4$와 $NaClO_4$전해질 용액에서 전위주사한 결과, 전위주사에 따라 폴리피롤 막속에 도핑되어 있던 이온들의 치환으로 폴리피롤 박막의 전도도가 변함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구비의 일부는 '97 특정 기초 연구과제(97-0101-07-01-5) 연구비로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 장상목, 김영한, 村松宏, 화학공업과 기술, **14**, 457(1996).
2. 山下和男, 木谷日告, "導電性有機薄膜の機能と設計", 93, 日本表面科學會, 東京(1988).
3. G. Sauerbrey, *Z. Phyzik*, **155**, 206(1959).
4. K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99(1985).
5. H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **60**, 2142(1988).
6. W. H. King, *J. Anal. Chem.* **36**, 1735(1964).
7. J. Hlavay, and G. G. Guibault, *Anal. Chem.*, **49**, 1890(1977).
8. T. Nomura and M. Iijima, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 97 (1981).
9. H. Shons, F. Dorman, and J. Najarian, *J. Biomed. Res.*, **6**, 565(1972).
10. H. Muramatsu, J. M. Dicks, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
11. S. M. Chang, J. M. Kim, H. Muramatsu, T. Ataka, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3757(1996).
12. 장상목, 村松宏, 생물공학 News, **2**, 60(1995).
13. J. M. Kim, S. M. Chang, H. W. Lee, Y. S. Kwon, Y. H. Oh, *S. M.*, **85**, 1371(1997).
14. S. Bruckenstein and M. Shay, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, **188**, 13(1985).
15. Y. Okahata, K. Kimura, and K. Ariga, *J. Chem. Soc., Chem. commun*, **111**, 1363(1987).
16. H. Muramatsu, M. Suda, T. Ataka, A. Seki, E. Tamiya, and I. Karube, *Sensors Actuators*, **A21-23**, 362(1990).
17. X. Ye, H. Muramatsu, K. Kimura, T. Sakuhara, and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **314**, 279(1991).
18. H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chim. Acta.*, **251**, 135(1991).
19. H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara, and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, **322**, 311(1992).
20. S. M. Chang, B. Ebert, E. Tamiya, and I. Karube, *Biosensor and Bioelectronics*, **6**, 293(1991).
21. H. Muramatsu, E. Tamiya, M. Suzuki, and I. Karube, *Anal. Chim. Acta*, **217**, 321(1988).
22. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Fluid Mechanics", 88, Pergamon, Oxford, England(1959).
23. T. F. Othero and C. Santamaria, *Electrochemica Acta.* **37**, 297(1992).
24. M. Skompska and L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **398**, 57(1995).