

중성 수용액에서 폴리피롤의 전기화학적 성장시 발생하는 점탄성 변화에 미치는 음이온 효과

배상은 · 이승용 · 백세환* · 김영상 · 이치우†

고려대학교 자연과학대학 자연과학부, *고려대학교 생명공학원

(1998년 11월 29일 접수 : 1999년 3월 21일 채택)

Anion Effects on Changes in Viscoelasticity of Polypyrrole during Electrochemical Growth in Neutral Aqueous Solutions

Sang-Eun Bae, Seung-Yong Lee, Se-Hwan Paek*, Young-Sang Kim and Chi-Woo Lee†

Division of Natural Sciences, College of Sciences and Engineering, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700

*Graduate School of Biotechnology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 29, 1998 : Accepted March 21, 1999)

초 록

수용액에서 뿐만 아니라 유기용매에서도 폴리피롤이 전기화학적으로 전극표면에서 잘 성장한다는 많은 연구가 보고되어 있다. 근래에 들어서 폴리피롤을 산업적으로 사용하려는 노력이 많지만 기본적인 물리적 그리고 화학적 성질은 알려지지 않은 것이 많다. 특히, 폴리피롤의 미세유변학적 성질은 전기화학적 수정결정 진동자법이 알려지기 이전까지 거의 무시되어 왔다. 본 논문에서는 중성 수용액에서 폴리피롤을 전기화학적으로 성장시킬 때 발생하는 폴리피롤의 점탄성도 변화를 전기화학적 수정결정 진동자법으로 조사하였다. 그 결과 KPF_6 와 $KClO_4$ 중성 수용액에서 합성된 막이 KCl , KNO_3 , KBr , KBF_4 , K_2SO_4 , sodium tosylate($NaOTs$), sodium dodecyl sulfate (SDS) 각각의 중성 수용액에서 합성된 막보다 점탄성도가 더 크며 폴리피롤의 전극 표면에서의 성장 속도가 SDS 중성 수용액에서 가장 빠르다는 것을 발견하였다. 또한 중성 수용액에서 합성한 폴리피롤이 비완충 수용액에서 합성한 막보다 탄성도가 더 컸다.

Abstract—A large number of works have been performed to understand the electrochemical growth of polypyrrole on conducting substrates in aqueous as well as in nonaqueous solutions. Recently most researches with polypyrrole have tended to be directed toward technological applications, but many fundamental physical and chemical properties of polypyrrole remain unknown. In particular, microrheological property of polypyrrole has been largely neglected until the advanced electrochemical quartz crystal microbalance technique was introduced recently. To study anion effects on microrheological property of polypyrrole, we investigated changes in viscoelasticity of polypyrrole during electrochemical growth in neutral aqueous solutions by means of *in situ* electrochemical quartz crystal oscillator method. The results showed that the films of polypyrrole synthesized in KPF_6 and $KClO_4$ were more viscoelastic than the ones in KCl , KNO_3 , KBr , KBF_4 , K_2SO_4 , sodium tosylate ($NaOTs$), and sodium dodecyl sulfate (SDS). The growth rate of polypyrrole in SDS was faster than that in the others utilized. Polypyrroles synthesized in buffered neutral solutions were more elastic than those in unbuffered neutral solutions.

Key words : Polypyrrole, Viscoelasticity, Oscillator

1. 서 론

피롤을 전기화학적으로 산화 중합시켜 전도성 고분자 폴리피롤을 전극표면에 잘 성장시켜낼 수 있음이 최초 보고된 이후에 유기용매 뿐만 아니라 수용액에서 폴리피롤의 전기화학적 중합에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 근래에는 이 폴리피롤을 전자기 차폐막, 2차 전지 등 산업적으로 직접 응용하려는 연구가 이루어지고 있다.^{4,8)} 폴리피롤을 산업적으로 보다 성공적

으로 응용하기 위해서는 많은 물리적 그리고 화학적 기초 성질들이 충분히 알려져야 할 것으로 생각된다. 폴리피롤의 여러 성질 중 미세유변학적 성질은 Muramatsu 그룹에서 전기화학적 수정결정 진동자법(EQCO)을 발표하기 전까지는 많이 소홀해 있었다.⁷⁾ 본 연구진은 선행연구에서 KBr 중성 수용액에서 전해 중합한 폴리피롤의 점탄성도가 KNO_3 에서 입혀진 것과 전혀 다르다는 것을 밝혀냈고, 산성수용액에서 폴리피롤을 입힐 때 점탄성도의 변화를 EQCO법을 이용하여 연구하였다.^{9,10)}

폴리피롤의 전해 중합시 전해질이나 용액의 pH 같은 실험변수에 따라 폴리피롤의 성질이 많이 다르다고 알려져 있다. 특히

†E-mail: cwlee@tiger.korea.ac.kr

혼입제로 들어가는 음이온의 크기나 이온세기 등 음이온의 성질에 따라 폴리피롤이 전극표면에서 성장하는 속도와 전기전도도 등 폴리피롤의 물성이 크게 달라진다고 알려져 있다.^{4,11)}

본 논문에서는 중성 수용액에서 폴리피롤을 생화학계 센서로 사용하려는 노력과 관련하여 여러 음이온 중성 수용액에서 폴리피롤 전해 중합시 점탄성도의 변화를 EQCO법으로 측정하여 폴리피롤의 전해 중합시 폴리피롤의 점탄성도에 미치는 음이온 효과와 성장속도 그리고 중성 수용액과 비완충 수용액에서의 점탄성도 차이를 보고하고자 한다.

2. 실험

피롤 단위체를 제외한 모든 시약은 분석화합품을 구입하여 전처리 없이 사용하였고 피롤 단위체는 Aldrich사에서 구입하여 무색을 띠 때까지 감압 증류하여 사용하였다. 사용된 물은 일차 증류한 것을 Milli-Q 장치를 이용하여 탈이온화시켜 사용하였다

모든 실험은 아르곤 기체 하에서 일반적인 삼극전극법으로 수행하였고 사용한 측정 시스템은 EG&G사의 M283 전압전류조절기와 QCA917 그리고 PC로 구성하였다.

폴리피롤은 피롤 단위체 0.2 M, 전해질 0.1 M, 그리고 인산염(pH 7) 30 mM 수용액에서 주사속도가 50 mV/s인 순환전류 전압법(0 ~ +0.9 V vs. Ag | AgCl) 또는 일정전압법(+0.7 V vs. Ag | AgCl)을 사용하여 전해 중합시켰다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 피롤 단위체 0.2 M과 KCl(a,a') 또는 KBF₄(b,b') 0.1 M 중성 수용액에서 500초 동안 +0.7 V의 전위를 걸어주어 폴리피롤을 전해 중합시킬 때 측정된 공명진동수와 공명저항의 변화를 보여주고 있다. Fig. 1(a)에서 공명진동수는 시간이 지남에 따라 일정하게 감소하고 있는데 이는 수정진동자 표면에 폴리피롤이 일정하게 쌓이고 있다는 것을 나타낸다. 이와 동시에 측정된 공명저항 Fig. 1(a')는 거의 변화 없이 일정하다는 것을 나타내고 이는 Cl⁻가 혼입제로 들어간 폴리피롤(PPY-Cl)이 탄성막 성질을 띠며 수정진동자 표면에 자란다는 것을 의미한다. Fig. 1(a)와 대조적으로 KBF₄ 중성 수용액에서 측정된 Fig. 1(b)는 공명진동수가 초기 약 300초까지 일정한 속도로 감소하다가 그 이후에 급격히 감소하고 있다. Fig. 1(b')를 보면 공명저항도 이때 갑자기 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 폴리피롤

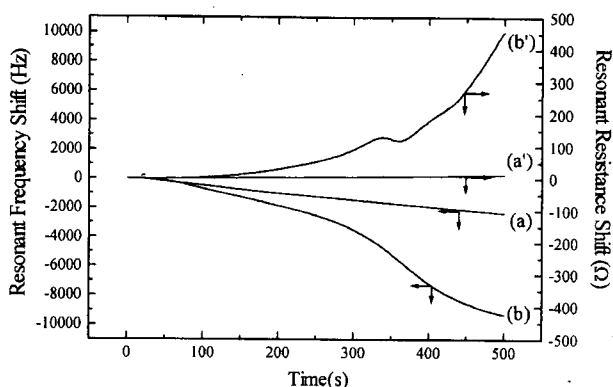


Fig. 1. Plots of resonant frequency(a,b) and resonant resistance (a',b') versus time observed during electrochemical deposition of PPY from aqueous 0.2 M pyrrole (30 mM phosphate, pH 7) solutions in 0.1 M KCl(a,a') or KBF₄(b,b'). In this experiment, the applied potential was 0.7 V vs. Ag | AgCl.

이 초기에는 균일하게 자라다가 점차 폴리피롤 표면 지형이 불균일해지고 전극 유효면적이 넓어져 수정진동자의 에너지 손실을 일으키기 때문이다.⁴⁾ 또한 공명저항의 증가, 즉 폴리피롤의 점탄성도가 공명진동수 감소를 가속화시킨다는 것을 보여주며 이미 발표된 문헌과 일치한다.^{4,7,9,12)} 두 그림에서 공명진동수와 공명저항의 변화 값은 각각 2359 Hz, 12 Ω(Fig. 1(a))과 9321 Hz, 456 Ω(Fig. 1(b))이었다. 즉 이는 KBF₄ 중성 수용액에서의 전해 중합이 KCl에서보다 훨씬 잘 된다는 것을 보여주며 KCl 중성 수용액에서 전해 중합한 막은 상대적으로 탄성막 성질을, KBF₄ 용액에서의 막은 점탄성막 성질을 더 많이 띠면서 자란다는 것을 보여준다.

Fig. 1의 경우와 전해질이 다른 중성 수용액에서 일정전위법에 의한 폴리피롤 성장시의 공명진동수-공명저항 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. 비교를 위해서 용액은 Fig. 1과 같이 전해질 농도를 0.1 M로, 인산염(pH 7) 30 mM로 고정하고 공명진동수가 5000 Hz 감소할 때까지 나타내었다. Fig. 2는 모든 폴리피롤이 점탄성막 성질을 띠며 폴리피롤 내로 침투한 혼입제 음이온에 따라 막의 점탄성도와 성장 메카니즘이 크게 다르다는 것을 보여주고 있다. 공명진동수 변화가 5000 Hz까지는 KPF₆ 중성 수용액에서 전해 중합한 막이 가장 큰 점탄성 성질을 띠고 있으며, 상대적으로 소수성이 큰 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 sodium tosylate(NaOTs) 중성 수용액에서 전해 중합한 막은 가장 큰 탄성적 성질을 띠고 있다는 것을 나타내고 있다. 이는 SDS와 NaOTs의 소수성 음이온이 물분자가 폴리피롤 내로 침투하는 것을 방해하므로써 폴리피롤이 물분자에 의해 부풀지 않고 탄성막을 이루고 있다는 것을 의미한다.⁷⁾

Fig. 3은 피롤 단위체 0.2 M 그리고 KCl 0.1 M 중성 수용액(pH 7)에서 주사속도 50 mV/s로 0~0.9 V 전위 범위에서 순환전압전류법으로 처음 8번 순환하여 폴리피롤을 전해 중합시킬 때 측정된 공명진동수와 공명저항의 변화를 보여주고 있다. 첫 순환에서 공명진동수는 약 0.8 V부터 감소하고 있으며 순환 횟수가 증가할수록 그 감소 전위는 음으로 다가가고 감소 크기는 점점 커지고 있다. 이는 순수한 금 표면보다 폴리피롤 위에서 폴리피롤이 더 잘 자란다는 것을 의미하며 한편 Fig. 3(b)에서 보는 것 같이 공명저항의 증가가 공명진동수의 감소에 기

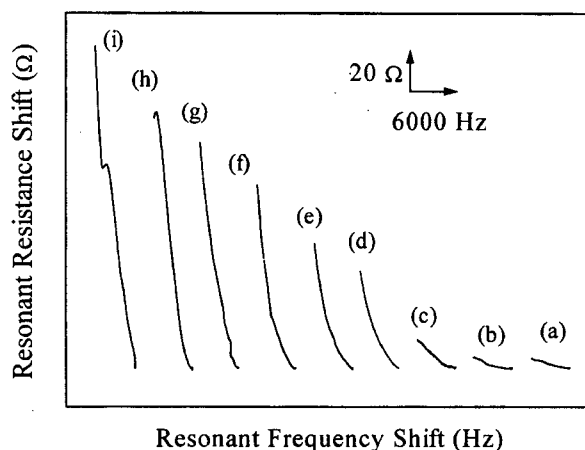


Fig. 2. Plots of resonant resistance shift versus resonant frequency shift observed during electrochemical deposition of PPY from aqueous 0.2 M pyrrole (30 mM phosphate; pH 7) in 0.1 M NaOTs (a), SDS (b), KBr (c), KClO₄ (d), KNO₃ (e), KCl (f), K₂SO₄ (g), KBF₄ (h) and KPF₆ (i). The resonant resistance of KPF₆ (i) was divided by 1.3 for display. In this experiment, the applied potential was 0.7 V vs. Ag | AgCl.

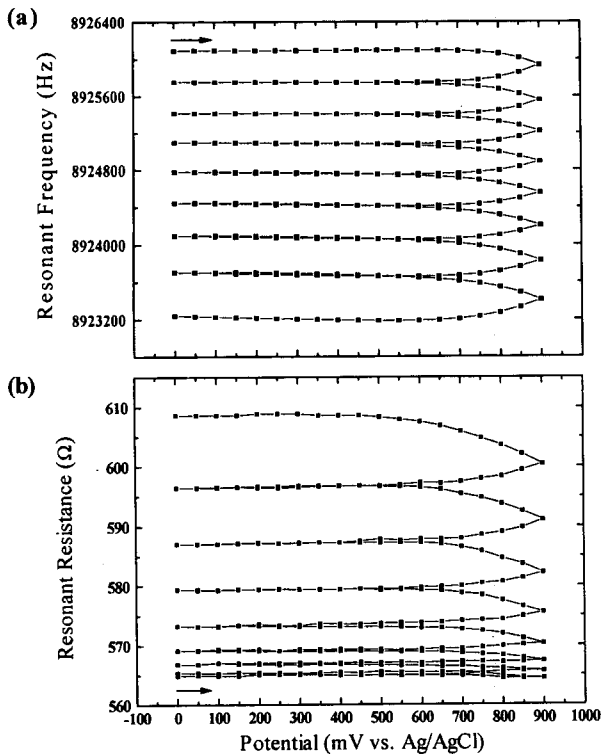


Fig. 3. Plots of resonant frequency (a) and resonant resistance (b) versus potential during potential cycles in a 0.2 M pyrrole and 0.1 M KCl aqueous solution (30 mM phosphate; pH 7) at 50 mV/s.

여한다는 것을 보여준다. 그리고 또한 순환 횟수가 증가할수록 공명진동수가 피롤 단위체가 산화하지 않는 전위영역(약 0~6 V)에서 양의 전위 쪽으로 기울어 마지막 전위순환에서는 0 V 때보다 0.6 V에서 54 Hz 작아졌다는 것을 알 수 있다. 이는 금전극 표면에 자라난 폴리피롤이 걸어준 전위에 따라 산화상태가 바뀌어 전기중성도를 맞추려는 음이온의 이동에 의해서 발생하는 것으로 해석된다.^{10,11)}

Fig. 4에 KCl 및 다른 전해질 중성 수용액에서 순환전압전류법으로 폴리피롤을 성장시킬 때 공명진동수-공명저항 그래프를 나타내었다. Fig. 4에서 KPF₆(g)와 KClO₄(h) 중성 수용액에서는 2회, 이를 제외한 실험은 8회 순환한 결과를 보여준다. Fig. 4도 폴리피롤 내로 침투한 혼입체 음이온에 따라 막의 점탄성도가 크게 변화한다는 것을 보여주고 있다. SDS를 제외한 모든 폴리피롤 막이 예전에 발표된 논문처럼 초기에는 탄성막 성질을 나타내고 있으며 막이 자랄수록 점탄성도가 증가하고 있다. 이 결과는 폴리피롤의 점탄성도가 KClO₄ > KPF₆ > KBF₄ > KNO₃ > KBr > KCl > K₂SO₄ > NaOTs > SDS 순으로 크다는 것을 보여주며 KClO₄와 KPF₆를 제외한 성장속도는 SDS > KBr > NaOTs > KCl > KNO₃ > K₂SO₄인 것을 보여준다.

Fig. 5는 피롤 단위체 0.2 M과 KCl 0.1 M 용액에 인산염 (pH 7) 30 mM을 넣은 중성 수용액(a,a')과 그렇지 않은 중성 수용액(b,b')에서 주사속도 50 mV/s로 0~+0.9 V 전위 범위에서 순환전류전압법으로 처음 6회 순환하는 동안 측정된 공명진동수와 공명저항의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. 초기 3회의 전위순환 동안에는 두 경우 모두 공명진동수가 일정하게 감소하나 공명저항의 변화는 거의 없음을 볼 수 있다. 이는 초기 3회 순환하는 동안은 두 경우 모두 탄성막 성질을 가지며 일정하게 자라고 있다는 것을 나타낸다. 하지만 4회 순환을 하고 나면 비완충 수용액에서 공명진동수의 감소가 더 커지고 그와 동

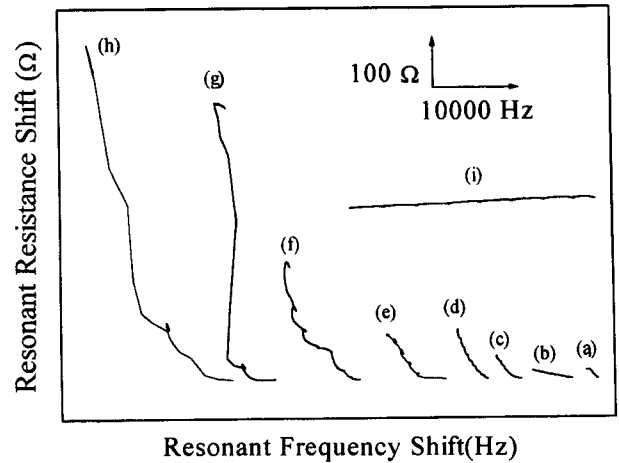


Fig. 4. Plots of resonant resistance shift vs. resonant frequency shift observed during cyclic voltammetric growth of PPY in 0.2 M pyrrole (30 mM phosphate; pH 7) and 0.1 M K₂SO₄ (a), TsONa (b), KCl (c), KNO₃ (d), KBr (e), KBF₄ (f), KPF₆ (g), KClO₄ (h) and SDS (i) aqueous solutions. The resonant resistances of (g) and (h) were divided by 3 for display.

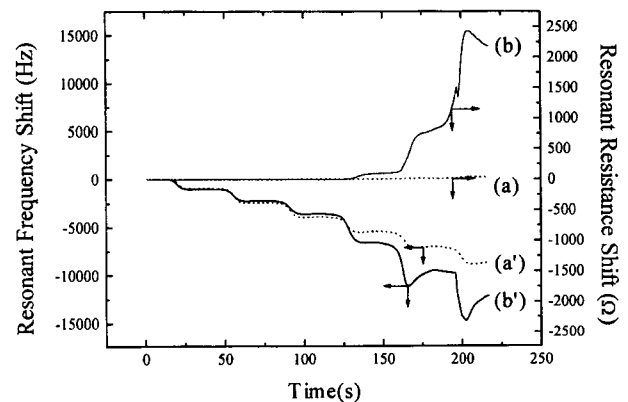


Fig. 5. Plots of resonant resistance shift and resonant frequency shift versus time observed during cyclic voltammetric growth of PPY in 0.2 M pyrrole, 0.1 M KCl and 30 mM phosphate; pH 7 (a,a') and non-phosphate (b,b') aqueous solutions.

시에 공명저항이 변화하기 시작하여 5회째 순환이후에는 아주 큰 폭으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 폴리피롤 전해 중합시 수소이온이 생성되어 비완충 수용액은 산도가 점점 증가하기 때문에 pH 7 용액에서 만든 폴리피롤은 pH가 낮은 용액에서 만든 것보다 상대적으로 탄성막 성질을 띠고 있다고 생각된다. 또한 중성 수용액에서 입혀진 폴리피롤 표면의 색깔은 검은색과 투명한 진갈색을 불균일하게 띠며 비완충 수용액에서의 폴리피롤은 균일한 검정색을 띠었다. 비완충 수용액에서 전해 중합시 공명진동수가 증가하는 영역이 보이는데 이는 상대이온인 염소 음이온이 폴리피롤로부터 용액 쪽으로 빠져나오기 때문인 것으로 해석되며, 이 영역이 바로 공명저항이 크게 변화하는 영역에 해당된다는 점은 음이온 출입의 정도가 폴리피롤의 점탄성과 깊은 관련이 있음을 시사하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

이 논문에서 우리는 중성 수용액에서 폴리피롤의 전해 중합시 폴리피롤의 음이온에 따른 점탄성도의 변화를 EQCO 시스

탐을 이용해 공명진동수와 공명저항을 측정하여 알아보았다. 폴리피롤이 금전극 표면에 자랄 때는 접탄성도를 나타내며 그 정도는 음이온에 따라 많이 다름을 알 수 있었다. 또한 폴리피롤의 성장속도 역시 음이온에 따라 큰 차이를 나타내었으며 중성 완충 용액에서 자란 PPY-Cl막이 비완충 중성 수용액에서 자란 막보다 접탄성도가 작음을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 재정지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. A. F. Diaz and K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635 (1979).
2. R. A. Bull, F.-R. F. Fan and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1009 (1982).
3. S. Asavapiryanont, G. K. Chandler, G. A. Gunawadena and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, **177**, 229 (1984).
4. K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 417 (1995).
5. R. Senthurcheivan, Y. Wang, S. Basak and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 44 (1996), and references therein.
6. A. Deronzier and J.-C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 249 (1989).
7. H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311 (1992) and references therein.
8. H. X. Wang, T. Sagara, H. Sato and K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, **331**, 925 (1992).
9. J.-H. Jin, C.-W. Lee, S.-E. Bae and D.-S. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 975 (1996).
10. C.-W. Lee, S.-Y. Lee, S.-E. Bae and G.-R. Lee, "Extended Abstracts of The 194th Meeting of The Electrochemical Society, Inc.," Electrochemical Society, 98-2, 1055 (1998).
11. Q. Xie, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 219 (1997).
12. G.-R. Lee, D.-I. Kim, C.-W. Lee and D.-S. Shin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 321 (1998).