

QCA를 이용한 폴리피롤 박막의 점탄성 특성에 대한 전해질 영향

송성훈·김종민·한대상·박진영·박지선·장삼목[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 6월 2일 접수, 1999년 7월 7일 채택)

The Effect of Electrolyte on the Viscoelastic Characteristics of PPy Thin Film Using QCA

Seong-Hun Song, Jong-Min Kim, Dae-Sang Han, Jin-Young Park, Ji-Sun Park, and Sang-Mok Chang[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
(Received June 2, 1999; accepted July 7, 1999)

요약: 본 연구에서는 Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , SDS와 NaClO_4 전해질용액에서 피롤단량체를 전기중합한 후, 중합시간과 전해질에 따른 피롤중합막의 점탄성 특성을 QCA를 이용하여 분석하였다. 그리고, 180초간 피롤을 중합하여 피막한 수정진동자를 0.1 M NaClO_4 전해질용액에 넣어서 전위주사하여 각각의 전해질에 대한 폴리피롤박막의 산화환원특성을 분석하였다. 본 실험에서는 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로 사용하였으며, 각각의 실험에서 공진주파수, 공진저항, 전류 값을 측정하여 분석하였다. 본 연구 결과, ClO_4^- 와 DS^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 의 순서로 피롤막이 탄성막에서 점차 점탄성막으로 변하여 가면서 중합됨을 알 수 있었다.

Abstract: In this work, we analyzed the viscoelastic characteristics of electrochemically polymerized polypyrrole(PPy) thin film in various electrolyte solutions, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and SDS + NaClO_4 , using QCA. The characteristics of redox reaction of electrochemically polymerized PPy thin film for 180 sec in each electrolyte, was investigated in 0.1 M NaClO_4 electrolyte solution by cyclic voltammetry method. We used one side of quartz crystal electrode as a working electrode and measured the resonant frequency, resonant resistance and current as analytical parameters. As the results, we suggest that electrochemically polymerized PPy thin film in various electrolyte solutions shows tendency changing from elastic characteristics to viscoelastic one in the order of $\text{ClO}_4^- + \text{DS}^-$, SO_4^{2-} and CO_3^{2-} .

Keywords: Polypyrrole(PPy), Viscoelastic Characteristics, Quartz crystal analyzer(QCA)

1. 서 론

과학기술의 발전은 에너지 과소비를 낳게 되었고, 이는 자원의 고갈과 더불어 환경오염을 유발시키게 되었다. 현재 이들 문제에 능동적으로 대처하기 위하여 대체에너지 개발에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있다. 이러한 연구 가운데 에너지 저장용 신소재로서 전도성 합성고분자에 관한 연구가 주목받고 있다. 이는 고분자 소재는 합성조건과 사용조건을 변화시킴으로써 광범위하고 다양한 응용 가능성이 있기 때문이다[1].

폴리피롤은 대표적인 전도성 합성고분자의 하나로서 폴리아닐린, 폴리페닐렌, 폴리비닐렌 등과 함께 차세대 대체에너지의 개발에 있어서 중요한 고분자 재료로서 크게 주목받고 있다. 이들 전도성 고분자는 다양한 조건하에서 전기중합이 가능하며 기존의 전도성 재료와는 달리 환경오염물질을 배출하지 않기 때문에 활발히 연구 검토되고 있다[2]. 폴리피롤 등 전도성 고분자에 대한 기존의 연구들은 전기중합 조건에 따른 전기중합박막의 전도성과 균질성 등 전기역학적 특성분석에 관한 것이 대부분이었다. 최근에는 고감도의 질량 계측소자[3]와 액체의 점도 계측소자[4,5]로 알려진 quartz crystal analyzer(QCA)를 이용하여 전도성 고분자의 전기화학적 중합과정에서 일어나는 중합막의 물리화학적 동특성 변화에 대한

in situ 분석이 활발하게 연구되고 있다. 수정진동자는 가스 센서, 습도 센서, 냄새 센서 등의 가스 계측[6,7]과 이온농도 측정[8], 항원 항체반응에 의한 면역반응 계측[9,10], 점도 측정, 젤화 반응 분석[11], 상전이 반응 해석[12] 등의 점도 계측 그리고 전기분해반응 해석, 전기화학 중합반응 해석, 전기적 흡착 현상 분석, 부식 반응 해석 등의 전기화학 반응 계측[13,14] 등에 이용되고 있다.

수용액 중에서 수정진동자의 표면에서 일어나는 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용한 계측의 대표적인 것으로 전기화학적 측정을 들 수 있다. 이는 금속이온이나 음이온을 수정진동자 표면에 석출시켜서, 이에 따른 수정진동자의 발진주파수의 변화를 측정함으로써 석출된 이온량을 계산하는 것이다[15]. 또한, 전극반응에 따른 수정진동자 표면의 중량변화를 측정함으로써 전극의 부식, 전해 중합막의 생성 메커니즘의 분석에도 응용되고 있다. 이는 수정진동자의 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작용전극으로 사용하여 전기화학 반응을 일으킴과 동시에 발진주파수 변화를 측정하는 것이다[16].

전기화학적 계측에 QCA를 이용하게 되면 전기화학 계측장치만으로는 해석되지 않는 현상들에 관한 해석도 가능해진다. 즉, 수정진동자를 이용함으로써 전류 이외에 전극 표면에 있어서의 중량변화와 중합막의 상태가 분석 가능하게 되어 보다 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다[17-20].

본 논문에서는 전해질의 음이온을 ClO_4^- , DS^- , SO_4^{2-} , 그리고 CO_3^{2-} 등으로 변화시켜 가면서 피롤단량체를 전기중합하여 수정진

[†] 주 저자 (e-mail: smjang@seunghak.donga.ac.kr)

동자 표면에 폴리피롤 박막을 피막하였다. 폴리피롤 박막이 피막된 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로 사용하여 0.1 M NaClO₄ 전해질용액에서 전위주사하여 폴리피롤 박막의 유변학적 동특성 변화를 분석하였다.

2. 이 론

수정판의 양면에 전극을 부착하고 발진회로를 통하여 RF 전위 (radio frequency voltage)를 인가하면 수정판의 형상과 특성에 따라 고유의 진동수로 공진하게 된다. AT-cut 수정진동자의 경우, 수정의 두께방향의 진동모드로 진동한다[21]. 수평방향으로 진동하는 진동모델로부터 수정진동자 표면의 중량변화와 수정진동자의 공진주파수의 변화와의 관계식은 Sauerbrey에 의해 식 (1)과 같이 유도되었다[3].

$$\Delta F = - F_s^2 \Delta m / (N \rho A) \quad (1)$$

여기서 N은 수정진동자 상수, ρ는 수정의 밀도, A는 전극의 면적, F_s는 기준공진주파수, Δm은 수정진동자 표면의 질량변화, ΔF는 공진주파수의 변화이다. 이 식은 질량변화 Δm이 수정의 중량에 비하여 충분히 작을 경우 적용 가능하다고 알려져 있다.

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 발진주파수 특성은 Kanazawa 등에 의해 식 (2)와 같이 유도되었다[4].

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

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

용액 중에서 발진주파수변화는 (ρ_L η)^{1/2}에 비례하여 변화하며 이 관계식은 실험적으로 얻어진 결과와도 잘 일치하고 있다. 즉, 수정진동자가 용액중에 있는 경우 용액의 점성과 밀도의 변화에 의해서도 공진주파수가 변화한다는 것이다. 한편, 용액 중에서 수정진동자 위에 탄성막이 형성된 경우에는 기체 중에서와 마찬가지로 식 (1)을 적용할 수 있다.

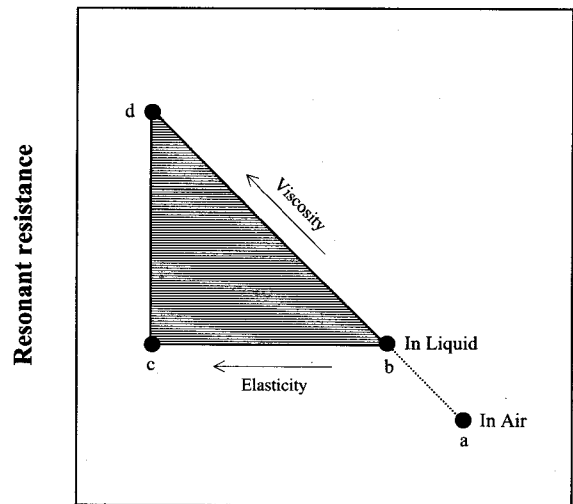
널리 알려진 수정진동자의 전기적 등가회로와 역학적인 등가회로 모델로부터, 공진상태에서의 점성변화를 의미하는 수정진동자의 공진저항 R₁은 다음과 같이 유도된다.

$$R_1 = (2\pi F_s \rho_L \eta)^{\frac{1}{2}} A / k^2 \quad (3)$$

여기서 A는 수정진동자의 표면적, k는 전기-기계 변환계수이다.

식 (3)에서 공진저항 R₁은 액체의 점도와 밀도에 의존하여 변화한다는 것을 알 수가 있다. 즉, 수정진동자의 공진주파수 변화와 공진저항 R₁을 측정하여 비교함으로써 용액의 점도와 밀도의 변화를 고찰할 수 있다.

중량변화계측의 변수인 수정진동자의 공진주파수와는 다른 공진저항이라는 변수가 최근에 수정진동자 전극표면 위에 피막된 박막의 점탄성 분석에서 주목받고 있다. 식(2)과 (3)로부터 수정진동자 전극표면 위에 각종 박막이 피막되었을 때 박막의 점탄성 특성에 따른 대표적인 공진주파수 변화와 공진저항 변화와의 정성적인 상



Resonant frequency change

Figure 1. The quantitative relations of resonant frequency change and resonant resistance for various film coated AT-cut quartz crystal.

관관계를 Figure 1에 도식하였다.

공기 중에서 진동하고 있는 수정진동자를 용액에 담으면 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 (2)과 (3)에 준하여 변화한다[22]. 따라서 F-R도에서 점 a에서 점 b로 이동하게 된다. 그리고, 용액 속에서 수정진동자 전극 위에 박막이 피막되면 피막된 박막의 점탄성에 따라 bcd영역 내에서 공진주파수와 공진저항이 변화하게 된다. 이와 같이 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 분석함으로써 다양한 물성의 박막의 유변학적 동특성을 해석할 수 있다[23].

3. 실 험

3.1. 시약 및 장치

금을 스파터링한 AT-cut 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로, 1.5×4.5 cm²의 백금판을 대극으로 사용하였다.

AT-cut 수정판 양면에 크롬을 200 nm 스파터링한 다음, 그 위에 금을 2000 nm 스파터링하여 전극을 형성하였다. 이 때의 전극 면적은 0.2 cm²이고, 공진주파수는 8.99 MHz였다. 피롤단량체와 그 밖의 다른 시약은 모두 Wako Pure Chemical의 특급시약을 사용하였고, 증류수는 2차 증류수를 사용하였다.

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

3.2. 실험방법

전기중합하면서 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하는 분석장치와 원리도를 Figure 2에 도식하였다. 수정진동자의 한쪽 면만 전해용액과 접하여 반응하도록 설계한 수정진동자 분석용 셀에 수정진동자를 장착시켜 작용전극으로 사용하였다. 0.1 M Na₂SO₄, Na₂CO₃, SDS와 NaClO₄의 전해질용액에 피롤단량체를

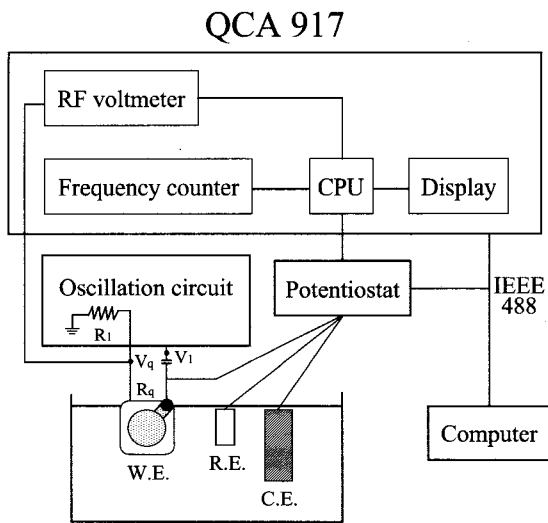


Figure 2. Schematic diagram of QCA measuring system coupled with electrochemical analyzer.

혼합하여 피질의 농도가 0.1 M되게 하여 0.1 mA/cm²의 정전류로 180초 동안 전기중합하여 수정진동자의 전극 위에 폴리피롤 박막을 피막하였다. 이때 중합시간에 따른 공진주파수와 공진저항의 변화를 측정하였다.

0.1 M SDS와 NaClO₄ 혼합전해질용액에서 전기중합하여 폴리피롤 박막을 피막한 수정진동자의 한쪽 전극을 0.1 M NaClO₄ 전해질용액에 넣어 전위주사속도 100 mV/s, 전위주사범위 -1 V에서 0.8 V(vs. Ag/AgCl)로 10회 전위주사하였다. 또, 0.1 M Na₂SO₄ 전해질용액에서 전기중합하여 폴리피롤 박막을 피막한 수정진동자의 한쪽 전극을 0.1 M NaClO₄ 전해질용액에 넣어 전위주사속도 50 mV/s, 전위주사범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 전위주사하였다. 이때 각각의 실험에서 전위에 따른 공진주파수, 공진저항, 그리고 전류를 동시에 측정하여 비교 검토하였다.

4. 결과 및 고찰

0.1 M의 Na₂SO₄, Na₂CO₃, SDS와 NaClO₄ 전해질용액에서 0.1 M 피롤단량체를 0.1 mA/cm²의 정전류로 180초간 중합하면서 중합시간에 따른 공진주파수와 공진저항 변화를 Figure 3에 나타내었다. 180초간 중합한 폴리피롤 박막의 공진주파수의 변화는 이온의 분자량에 비례하여 ClO₄⁻와 DS⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻의 순서로 변화한다는 것을 알 수 있다. 본 실험결과, 공진저항 변화가 100 Ω 이내이기 때문에 공진주파수 변화에 대한 공진저항의 영향을 고찰하기가 어렵지만 ClO₄⁻와 DS⁻를 사용한 경우 최종 공진저항이 초기 전극의 공진저항 보다 약 5 Ω정도 낮아졌고, CO₃²⁻의 경우는 초기와 거의 같은 상태이며, SO₄²⁻의 경우는 약 80 Ω정도 공진저항이 증가하였다.

이들 결과를 유변학적 측면에서 보다 상세하게 해석하기 위하여 공진주파수와 공진저항 변화의 관계를 Figure 4에 나타내었다. Na₂SO₄ 전해질용액에서 중합한 경우, 중합질량 약 500 Hz정도에서 급격한 공진저항의 증가를 보이고 있으며, ClO₄⁻와 DS⁻의 경우는 중합질량 5 kHz 정도에서 일정하게 값이 유지되고 있다. 한편, CO₃²⁻는 많은 노이즈(noise)를 가지면서 중합이 됨을 알 수 있다. 대체적으로 어느 정도 고분자 박막이 중합되고 나면, 이온의 크기가 클수록 박막의 팽윤(swelling) 현상이 쉽게 일어나서 공진저항이 증가하는 것으로 해석되어진다. 여기서 특이한 것은 ClO₄⁻와

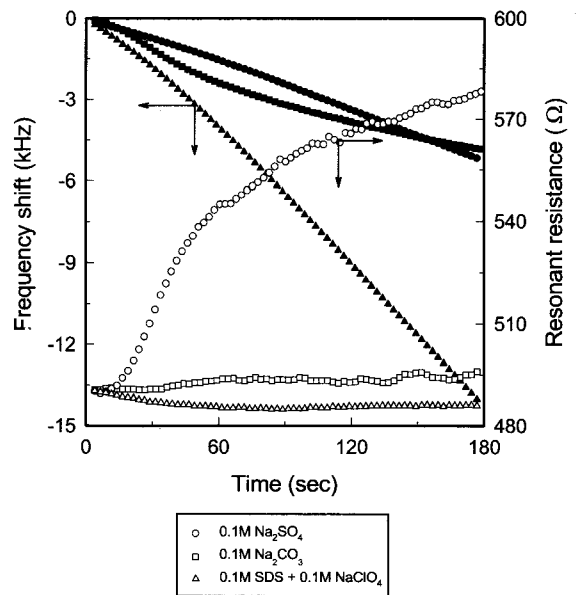


Figure 3. Resonant frequency and resonant resistance changes with time during galvanostatical polypyrrole deposition onto the surface of AT-cut quartz crystal in 0.1 M Na₂SO₄, Na₂CO₃ and SDS + NaClO₄ electrolyte solution.

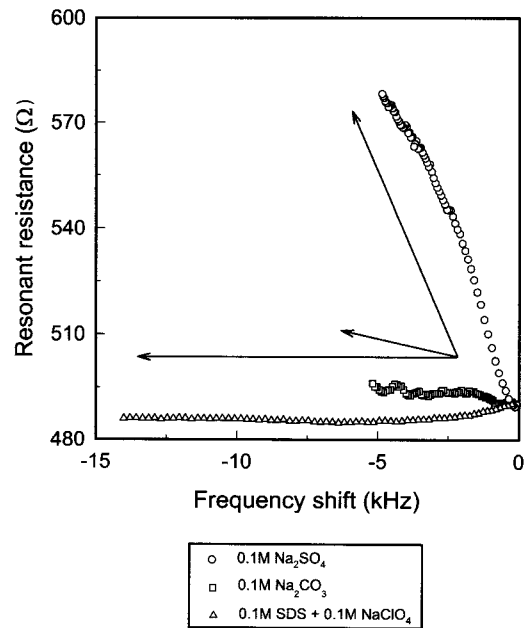


Figure 4. Resonant frequency and resonant resistance (F-R) diagram during galvanostatical polypyrrole deposition for 180 sec.

DS⁻를 동시에 사용한 경우이다. 이미 보고된 바와 같이 DS⁻ 이온을 도판제로 사용하여 피질을 중합시키면 DS⁻ 이온이 폴리피롤 고분자 매트릭스 중에 강하게 고정되어 탄탄한 막이 형성된다고 알려져 있다. 본 연구의 결과에서도 강하게 고정되어져 있는 DS⁻ 이온사이로 ClO₄⁻ 이온이 침투되어져 가기 때문에 계속적인 주파수 감소에도 불구하고 막의 팽윤은 일어나지 않고 탄성적인 특성을 나타낼 수 있다.

0.1 M SDS와 0.1 M NaClO₄ 전해질용액에서 0.1 mA/cm²의 정전류로 180초간 피질을 전기중합하여 피막한 수정진동자의 한쪽

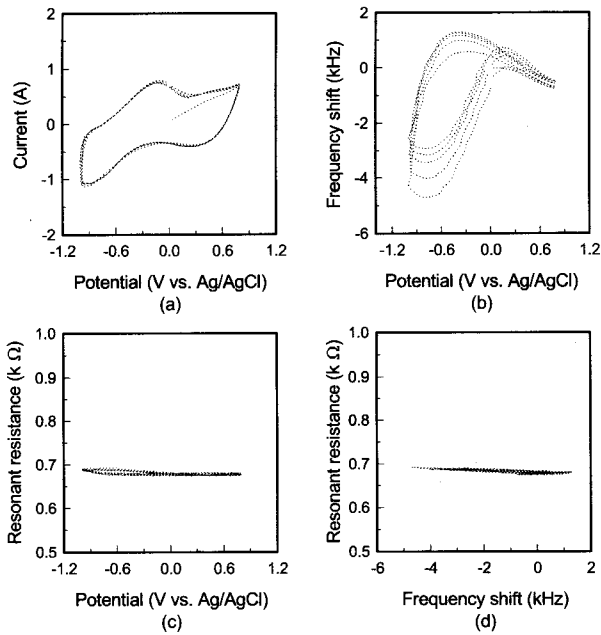


Figure 5. Cyclic voltammetry of PPy film deposited AT-cut quartz crystal in 0.1M NaClO₄ electrolyte solution. The PPy film was prepared in the 0.1M SDS + NaClO₄ solution and cycled. (a) potential - current(V-I), (b) potential - frequency shift(V-F), (c) potential - resistance(V-R), (d) resistance - frequency shift(R-F).

전극을 0.1 M NaClO₄ 전해질용액에 넣어 전위주사속도 100 mV/s, 전위주사범위 -1 V에서 0.8 V(vs. Ag/AgCl)로 10회 전위주사하였을 때 전위에 따른 전류, 공진주파수, 공진저항의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 전위-전류 곡선인 Figure 5(a)에서 산화피크가 음전위영역에 위치하고, 이 범위에서 폴리피롤 박막이 전기적으로 안정하다는 것을 알 수 있다. Figure 5(b)에서 전위주사에 따라 주파수가 전반적으로 상승함을 알 수 있다. 이는 전위주사에 따라 막에서의 여분의 이온이 빠져 나오면서 막의 질량이 감소하기 때문으로 생각된다. 수정진동자 표면에서의 기계적 저항의 측도인 공진저항을 나타내는 전위-공진저항 곡선인 Figure 5(c), (d)로부터 공진주파수가 약 4700 Hz정도 변화하는 동안 공진저항이 15 Ω정도로 미세하게 변하여 전위주사에 대하여 안정한 공진저항의 값을 가짐을 알 수 있다. 즉, DS⁻ 이온이 있는 경우 중합과정에서 고분자 매트릭스가 강화되어 매트릭스 구조가 강한 탄성적 막으로 형성되어 있기 때문이다. 이는 중합과정의 Figure 3을 보면 최종 막의 공진저항이 중합시의 공진저항보다 오히려 낮아져 있다는 사실에서도 알 수 있다.

전기중합한 박막이 점탄성적인 특성을 나타낸 PPy/SO₄²⁻ 박막의 전기화학적 동특성을 살펴보았다. 0.1 M Na₂SO₄ 전해질용액에서 0.1 mA/cm²의 정전류로 180초간 피롤을 전기중합하여 피막한 수정진동자의 한쪽 전극을 0.1 M NaClO₄ 전해질용액에 넣어 전위주사속도 50 mV/s, 전위주사범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 5회 전위주사하였을 때 전위에 따른 전류, 공진주파수, 공진저항의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 전위-전류 곡선인 Figure 6(a)에서 PPy/SO₄²⁻는 0 V 부근에서 미세한 산화-환원피크를 나타내고 있음을 알 수 있다. Figure 6(b)의 전위-공진주파수의 곡선을 보면 -0.6 V 근처에서 급격한 주파수 감소, 즉 피롤박막의 질량증가 현상이 일어나고 있으며, 약 3회의 전위주사부터는 어느 정도 정상적인 이력현상이 나타나고 있다. 첫 전위주사의 산화과정에서 음이온의 이동이 약 450 Hz 정도로 크지 않던 피롤막이 환원과정

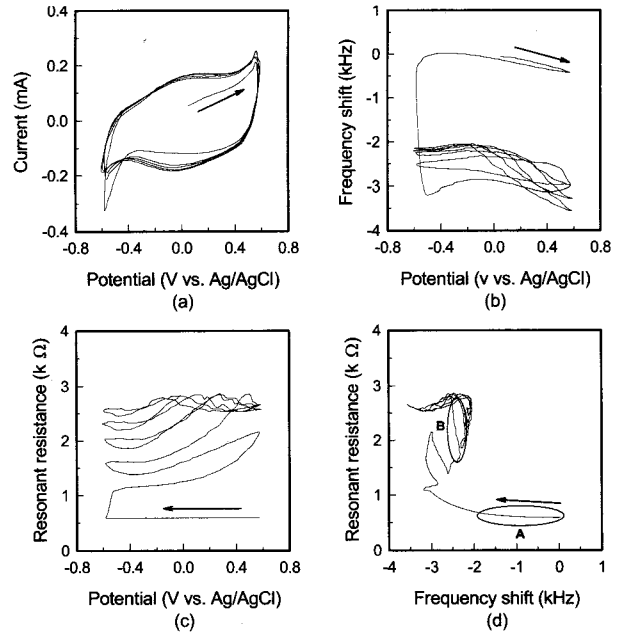


Figure 6. Cyclic voltammetry of PPy film deposited AT-cut quartz crystal in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte solution. The PPy film was prepared in the 0.1 M Na₂SO₄ solution and cycled. (a) potential - current(V-I), (b) potential - frequency shift(V-F), (c) potential - resistance(V-R), (d) resistance - frequency shift (R-F).

에서의 급격한 질량증가는 단지 양이온의 유입만은 아니고, SO₄²⁻ 이온의 강한 수화능력과 PPy/SO₄²⁻ 막의 중화를 위하여 많은 양이온의 도입때문이라고 사료된다. 전위-공진저항 곡선인 Figure 6(c)을 살펴보면, 첫 전위주사의 산화과정에서 탄성막처럼 거동하던 피롤막이 첫 사이클에서 물질이동에 의하여 공진저항이 커지면서 막이 점탄성화되어감을 알 수 있다. 공진저항과 공진주파수의 곡선인 Figure 6(d)을 살펴보면, 첫 전위주사에서의 공진저항 변화는 A로 나타낸 것처럼 실제로는 약 500 Ω정도에 해당하여 전체적으로 볼 때 그렇게 크지 않음을 알 수 있다. 실제에 있어서 공진저항이 가장 증가한 구간은 B로 표현된 영역으로 이는 3번째 전위주사의 산화과정에 해당한다. 이상과 같은 내용을 정리할 때, 본 피롤막의 중성화에는 양이온과 용매가 상당히 중요하게 작용한다고 사료된다.

본 피롤막을 중합한 후 표준주파수가 8556963 Hz, 공진저항이 580 Ω, 0.1 M NaClO₄ 용액에서 공진주파수가 8557169 Hz, 공진저항이 560 Ω, 또한 5회 전위주사 이후의 공진주파수가 8555323 Hz, 공진저항이 2160 Ω으로 변한 것을 감안한다면 공진저항의 변화에 용매에 의한 팽윤때문임을 알 수 있다. 5회 전위주사 이후에 막을 건조하여 건조질량을 측정하였을 때, 건조질량이 5회 전위주사 이후의 용액 내의 질량보다 약 2000 mg 정도 가볍고, 중합 후의 건조질량보다 3000 mg 정도 가벼웠다는 사실에서도 막의 팽윤에 의한 주파수 변화와 공진저항 변화를 확인할 수 있었다.

PPy/SO₄²⁻ 막을 자세히 살펴보기 위하여 피롤막을 중합한 후 같은 조건에서 전위주사속도 100 mV/s, 전위주사범위 -600 mV에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 하여 30회 전위주사한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a) 전위-전류 곡선에서 산화-환원의 피크는 각각 0.3 V와 -0.1 V에서 0.25 mA와 -0.35 mA이고, Figure 6(a)와 비교하여 전체적인 전위주사의 안정성은 향상되었다. 또한, 본 피롤막의 경우 전위주사가 계속됨에 따라 산화피크가 점점 커진다는 사실을 알 수 있다. Figure 7(b) 전위-공진주파수 곡선에서 전위주사에 따라 주파수가 감소함을 알 수 있다. 이는 양의 전위영

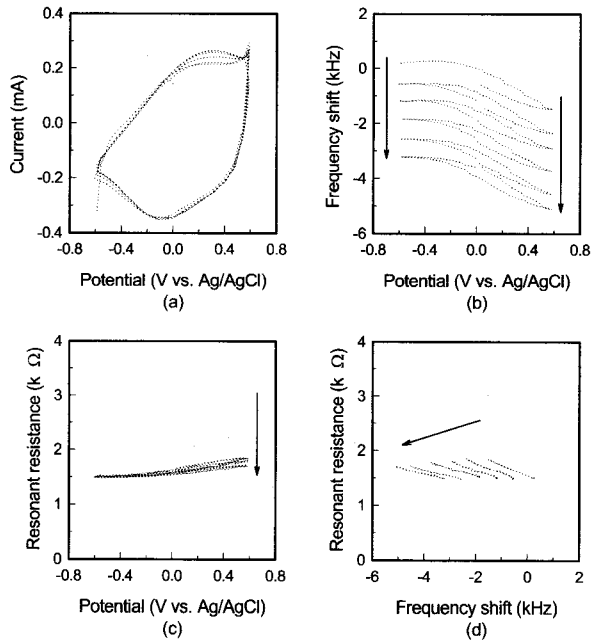


Figure 7. The redox properties of PPy/SO₄²⁻ after 30 scans in 0.1 M NaClO₄ aqueous solution. (a) potential - current (V-I), (b) potential - frequency shift (V-F), (c) potential - resistance (V-R), (d) resistance - frequency shift (R-F).

역에서 음이온이 축적됨으로써 주파수가 감소되고 이에 따라 Figure 7(c) 전위-공진저항 곡선에서와 같이 음이온 영역의 공진 저항이 작아진다고 생각된다. 이렇게 축적되는 음이온이 공진저항을 낮추게 되면 전도도가 커지게 되고, 이로 인하여 산화피크가 커지는 것으로 사료된다. Figure 7(d) 공진주파수-공진저항 곡선에서 전위주사에 따라 막의 질량부하 효과가 증가함에 따라 막이 보다 작게 점탄성적으로 이동함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 각종 전해질용액에서 폴리피롤을 전기중합하여 합성된 폴리피롤 중합막의 음이온의 특성에 대한 유연학적 동특성을 QCA를 이용하여 분석한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

ClO₄⁻, DS, SO₄²⁻, CO₃²⁻를 음이온으로 하고, 양이온을 Na⁺로 피롤용액을 0.1 mA/cm²의 정전류로 중합하여 가면서 분석한 결과, 폴리피롤이 어느 정도 중합된 이후 폴리피롤 막 속으로 음이온과 전해질용액이 침투해감에 따라 중합막이 탄성막에서 점점 점탄성막으로 변화였고, ClO₄⁻, DS⁻, SO₄²⁻, 그리고 CO₃²⁻의 음이온의 질량순으로 점탄성화되었으며, CO₃²⁻는 피롤막의 전형적인 가역반응이 나타나지 않아 중합이 불안정함을 알 수 있었다. 또한, PPy/(ClO₄⁻+DS⁻) 막과 PPy/SO₄²⁻ 막은 각각 공진저항의 변화가 미미하거나 공진저항이 작아지는 특성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 '97 학술진흥재단 학제간 연구비와 '97 특정 기초 연구과제(97-01-01-07-01-5) 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. physik*, **155**, 206(1959).
4. K. K. Kanazawa, and J. G. Gordon II, *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.*, **36**, 1735(1964).
8. T. Nomura, and T. Nagamune, *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. Dick, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
11. K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767(1982).
12. 장상목, 村松宏, 생물공학 News, **2**, 60(1995).
13. E. S. Grabbe, R. P. Buck, and O. R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
14. S. Bruckenstein, and M. Shay, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **280**, 73(1985).
15. Y. Okahata, K. Kimura, and K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1363(1987).
16. K. J. Choi, Y. H. Kim, S. M. Chang, A. Egawa, and H. Muramatsu, *Anal. Chim. Acta*, **386**, 229(1999).
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. Chem. 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. 장상목, 김종민, 박지선, 손태일, Muramatsu Hiroshi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 44(1998).
22. J. M. Kim, S. M. Chang, and H. Muramatsu, *Polymer*, **40**, 3291(1999).
23. L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, "Fluid Mechanics," 88, Pentagon, Oxford, England(1959).