

고분자 센서의 개발과 응용연구

Development and Applications of Polymer Sensor

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 "고분자 센서의 개발과 응용연구"의 최종보고서로 제출합니다.

1990년 8월 일

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구기관 : 한국과학기술연구원

총괄연구책임자 : 김정엽(KIST 책임연구원)

연구원 : 이회우(KIST 선임연구원)

황인석(KIST 위촉연구원)

고장면(KIST 연구원)

박종욱(KIST 연구원)

김학길(KIST 연구원)

요 약 문

I. 연구제목

고분자 센서의 개발과 응용연구

II. 연구의 목적 및 중요성

전기전도성 고분자인 폴리피롤(polypyrrole)은 전기화학적으로 중합이 가능하며 중합과 동시에 도핑(doping)이 일어나 전기전도성을 띠게 된다. 이와같이 본질적으로 전기전도성을 갖는 전도성 고분자는 축전지(rechargeable battery), 전자기 및 정전기 차폐, 태양전지 그리고 반도체 장치 등에 활용이 기대되며 화학센서 및 환경계측용 센서로 응용될 수 있다. 특히 전기 전도성 고분자 중 폴리피롤은 대기안정성 및 열안정성이 우수하며, 전기화학적으로 산화-환원을 시킬 수 있어 특정용도에 알맞게 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 폴리피롤의 이온 전도 특성을 향상시키는 방법을 개발하였으며, 습도센서로의 응용 가능성을 알아보았다.

III. 연구개발의 범위 및 내용

1. 연구 범위

- 1) 폴리피롤의 doping-dedoping 기구(mechanism)연구

- 2) 미세전극의 설계 및 제조
- 3) 폴리피롤의 이온전도 특성 향상
- 4) 폴리피롤 습도 센서의 감응성 실험

2. 연구내용

전기화학적으로 dodecylsulfate (DS) 음이온이 도핑된 폴리피롤을 제조하고, 이를 유기용매 및 수용액에서 산화-환원 실험을 수행하였다. 이로부터 이온 전도 특성이 우수한 폴리피롤을 제조하였고 습도감응성을 알아보았다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구결과

본 연구에서는 복소환 화합물의 일종인 폴리피롤을 전기화학적으로 중합하였다. 이때 도판트로 크기가 큰 음이온을 사용하면 중합된 필름을 환원시켜도 밖으로 빠져나오지 못할 것이라는 착상에서, dodecylsulfate (DS) 음이온이 도핑된 폴리피롤을 제조한 후 환원실험을 하였다. 그 결과 아세토니트릴 용매에서는 DS 음이온이 필름 밖으로 대부분 빠져나올 수 있으나, 수용액에서는 충분히 환원시켜도 DS 음이온이 빠져나오지 못하고 대신 수용액 중의 작은 양이온이 필름 속으로 들어가 중성화된 폴리피롤 환원체를 형성하였다. 이와 같은 상태의 폴리피롤의 전도기구는 이온전도가 전자전도에 비하여 지배적으로 나타난다. 이렇게 제조한 폴리피롤이 감습성을 측정하기 위하여 광-리토그래피법(photo-lithography)으로 제조

한 미세전극 위에 폴리피롤을 중합하고 환원시켰다. 감습성 실험결과 상온에서 10^4-10^6 Ohm의 영역에서 매우 민감한 반응을 보이는 것을 확인하였다. 또한 감습속도 역시 수 십 초에서 일 분 이내로 매우 양호하였다.

2. 활용에 대한 건의

본 연구에서 채택한 방법으로 이온 전도 특성을 향상시킨 폴리피롤은 습도센서 뿐 아니라 유독가스의 검출, 알콜 농도 측정, pH 측정등 환경계측용 센서로 응용될 수 있다고 생각한다. 또한 측정의 감도를 향상시키기 위하여 보다 미세한 전극이 필요하며, 재현성 향상을 위하여 보호막을 사용하면 좋을 것이다. 그리고 센서 용도를 확대시키기 위해서는 다른 전도성 고분자, 고분자 전해질, polyelectrolyte 및 이들 간의 복합체를 채택할 필요가 있다.

SUMMARY

I. Research Subject

Development and Applications of Polymer Sensor

II. Purpose and Importance of Research

One of conductive conjugated polymers, polypyrrole (PPy) is electrochemically polymerized and simultaneously doped with anions, resulting in carrying electric charges. This intrinsic conducting polymer is expected to be applied to the rechargeable battery, electromagnetic and electrostatic shieldings, solar cell and semiconductor devices and has been applied to the chemical and pollution sensors. Especially, polypyrrole takes advantages such that it can be prepared adequately for the purpose of special applications by the doping—dedoping process and has stability in air and heat. In this study, the method was developed to improve the ionic conductivity and then the humidity sensitivity of polypyrrole was inspected.

III. Scope and Contents of Research

A. Scope

1. doping—dedoping process of polypyrrole

2. design and preparation of micro-sensor
3. improvement of ionic conduction characteristics
4. humidity sensitivity experimentals of polypyrrole sensor

B. Contents

Polypyrrole doped with dodecylsulfate anion (DS^-) was prepared and then was reduced in the aqueous and organic solution with small cations like Na^+ and K^+ . Polypyrrole exhibiting ionic conduction characteristics rather than electronic conduction was prepared and its humidity sensitivity was examined.

IV. Results of the Study and Recommendation on its Implementation

A. Results

In this research, polypyrrole (PPy), one of the heterocyclic compounds was synthesized by the electrochemical polymerization. When polypyrrole was polymerized in the electrolyte with bulky dodecylsulfate anion (DS^-) and so doped with DS^- , it was expected that DS^- could not easily be taken out from the film by the reduction process. As a result, DS^- was able to be removed when reduced in acetonitrile solvent. However it didn't take out from the PPy film in aqueous solution and a small cation penetrated instead in order to neutralize PPy. PPy in this reduction state exhibited much ionic conduction

characteristics rather than electronic conduction.

In order to measure the humidity sensitivity, PPy was polymerized on the micro-electrodes array and reduced in the aqueous solution containing Na^+ or K^+ . The gold electrodes array was prepared on the alumina substrate by the photo-lithography. The PPy sensors showed very sensitive responses to humidity, as the resistance range of 10^4 to 10^6 ohm and the sensing of about several seconds under one minute.

B. Recommendation on its implementation

Polypyrrole is expected to be applied to sensors for detection of poisonous gases, measuring of alcohol concentration and pH measurement as well as humidity sensor when the methods developed in this study are adopted. However structurally very fine micro-electrodes array may be required to improve measuring sensitivity and a protective organic film may be useful to take more reasonable data. In addition, other conducting polymers, polymer electrolytes, polyelectrolytes and their blends deserve to be recommended as sensing materials for various applications.

CONTENTS

I. INTRODUCTION	15
II. THEORY	19
II-1. Conduction Mechanism of Conducting Polymers	19
II-2. AC-Impedance and Electric Circuit	26
II-2-1. Idealization	26
II-2-2. Steady Alternating Current	27
II-2-3. AC-Current through Resistance	28
II-2-4. AC-Current through Inductance	28
II-2-5. AC-Current through Capacitance	28
II-2-6. Impedance	29
III. EXPERIMENTS	33
III-1. Sample Preparation	33
III-2. Constant Humidity Vessel	36
III-3. Frequency Response Analysis	38
III-4. Preparation of Sensor	42
III-4-1. Image Development of microelectrodes	42
III-4-2. Gold Plating Process	44
III-4-3. Etching Process	45

IV. RESULTS AND DISCUSSION	46
IV-1. Doping-dedoping Process of Polypyrrole	46
IV-2. Ionic Mobility in Polypyrrole	47
IV-3. Humidity Sensitivity of Polypyrrole	54
V. CONCLUSION	59
Reference	61

목 차

제1장 서론	15
제2장 이론	19
2-1 전도성 고분자의 전도기구(conduction mechanism)	19
2-2 교류 임피던스(ac-impedance)와 전기회로	26
2-2-1 이상화(Idealization)	26
2-2-2 안정 교류(Steady Alternating Current)	27
2-2-3 저항(Resistance)에서의 교류 특성	28
2-2-4 인덕턴스(inductance)에서의 교류 특성	28
2-2-5 축전기(Capacitance)에서의 교류 특성	28
2-2-6 임피던스(impedance)	29
제3장 실험	33
3-1 시료 제조	33
3-1-1 폴리피롤 중합에 사용된 시약	33
3-1-2 폴리피롤 필름의 제조	35
3-2 항습조의 구성	36
3-3 주파수 응답 분석(Frequency Response Analysis)	38
3-3-1 임피던스의 측정 장치	39
3-3-2 임피던스 측정 방법	41

3-3-3 전기화학 임피던스의 측정	41
3-4 센서 제조	42
3-4-1 미세전극 구조의 형상화	42
3-4-2 도금 과정	44
3-4-3 식각 과정	45
제4장 결과 및 고찰	46
4-1 폴리피롤의 doping-dedoping 과정	46
4-2 폴리피롤 내의 이온 이동성	47
4-3 폴리피롤 센서의 감습성	54
제5장 결 론	59
참고문헌	61

제1장 서론

전기, 전자장치 및 이와 연관되어 있는 여러 분야에서 특별한 성질을 갖고 있는 여러 형태의 고분자가 응용된다. 이와 같은 고분자는 전기적, 광학적, 열적, 물리적, 화학적 성질이 독특하게 결합된 형태의 성질을 갖고 있어서 일반적인 범용 고분자가 관련되지 않는 응용분야에 이용될 수 있다. 그 예로 전기전도성, 광전도성, 비선형 광학 효과, 압전성(piezoelectricity), 초전성(pyroelectricity) 같은 유전성을 나타내는 고분자가 있다. 이같은 고분자는 종래의 범용 고분자보다 같은 응용 분야에서도 큰 장점을 갖고 있음은 물론, 감광성 고분자(photoresist)나 비선형 물질과 같이 전혀 새로운 응용분야까지 갖고 있다. 예를들어 오늘날의 복잡한 반도체 장치의 개발은 이같은 고분자가 없었다면 실현되기 어려웠을 것이다.

일반적으로 고분자는 매우 높은 전기 저항을 갖고 있으므로 전기 전자 응용 분야에서 절연체로 사용되었다. 즉 케이블 sheathing, 유전층 및 유전막, 회로기판, 반도체 encapsulants 등이 좋은 예이다. 그러나 한편에서는 강도, 유연성(flexibility), 탄성, 안정성, 성형성, 그리고 취급용이성 등의 대표적 성질을 갖는 고분자에 전기전도성을 부여하려고 하는 연구가 시작되었다. 이분야에 대한 관심의 커짐에 따라, 매년 58%의 비율로 전도성 플라스틱의 생산 증가를 거듭하여 1983년 4500톤에서 1988년 45,400톤에 이르렀다.

고분자는 구리, 은, 금, 또는 탄소등 금속과 섞어 쉽게 전기를 통하게 할 수 있다. 그러나 이 물질이 널리 응용되긴 하지만 전기전도는 고분자 자체에 의한 것이 아니라 충전물에 의한 것이다. 최초의 전도성 고분자는 graphite와 유사한 내열성 pyropolymer였는데, 이는 고분자 공정이란 관점에서 어려움이 있다. 대표적인 예로 poly(acene-quinone radical) 계통의 고분자(PAQRs)였다. 이들의 전도도는 $10^{-8} - 10^{-9}$ S/cm 으로서 불연성(infusible)이며, 기계적 특성이 매우 좋지 않다. 그래서 도판트(dopants)에 의해 부분적으로 산화 또는 환원되어 전기전도성을 띠는 여러 고분자체가 발견되었다. 이들 고분자는 공역계(conjugated) 주쇄를 갖고 있으며, 이를 따라 비편제화된(delocalized) 전자궤도(orbitals)에 의해 전기 전도가 일어난다는 점에 있어 구조적으로 모두 유사하다. 이들 고분자는 가역적인 doping-dedoping 과정을 보이며, 이는 에너지를 저장할 수 있음을 의미한다. 그러나 이들 전도성 고분자의 문제점은 안정성이 좋지 않다는데 있으며, 비록 한정된 범위에서나마, 점차 이런 문제점이 극복되고 있다.

전도성 고분자의 응용범위는 몇몇 특별한 경우에 한정되어 있으며 아직 상업적으로 이용된 예는 드물다. 그러나 현재 여러 분야에서 연구가 활발히 진행 중이다. 그 중 가장 유망한 것은 축전지(rechargeable battery)의 전극 재료로서의 응용이다. 전도성 고분자는 높은 전하 농도를 갖을 수 있으므로 유망한 전하 저장물이 될 수 있다. polyacetylene과 poly-p-phenylene으로 축전지를 만든 경우가 보고되었으나, 내구성과 같은 기술적 문제점 등은 아

직도 해결해야될 과제로 남아 있다.

그외에 전자기 차폐와 정전기 차폐, 태양전지, 여러 반도체 장치, 그리고 센서 등에 응용이 가능하다. 이를 위하여 넓은 영역에서의 상업적 개발에 앞서 물질 개발 및 연구가 광범위하게 반드시 이루어져야 한다. 현재 유럽, 일본 그리고 미국 등의 수많은 회사에서는 이와 같은 새로운 분야의 연구에 집중 투자하고 있다. 이제까지 전도성 고분자를 여러가지 센서의 감응물질로 응용하려는 시도가 있었는데, 이를 Table 1-1에 요약하였다.

Table 1-1. Sensor applications of conducting polymers

Sensor	Conducting Polymers	Authors or Patentee
pH Sensor	Polypyrrole derivatives	Kathirgama, P; Smith, N.R.M
pH Sensor for testing foetal scalp blood	Polypyrrole; Polyindole Polyfuran	National Res Dev Corp
Pressure Sensor	Crosslinked Polymer and Polypyrrole Composite	Denki Kagaku Kogyo KK
Gas Sensor (NO ₂ , NH ₃ , H ₂ S)	Polypyrrole; Polythiophene Polyfuran	McAleer, J.F Miasik, J.J
(NO ₂)	Polypyrrole	Hanawa, T
(NH ₃)	Polypyrrole	Hahn, S.J
(Alcohol)	Polypyrrole	Joscowicz, M; Janata, J
(SF ₆)	Polypyrrole Poly(N-methylpyrrole) Polythiophene Polyselenophene Polytellurophene or its deriv.	Nisshin Electrical KK
(CH ₄ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, HCHO, HCOOH, CO)	Polypyrrole	Matsushita Elec Ind KK
Sulphuric acid conc. Sensor	Polyacetylene; Polyaniline Polythiophene; Polypyrrole	Toyota Cent Res & Dev
Immuno Sensor	Polypyrrole; Polythiophene	Chemo-Sero-Therapeu Kagaku Oyobi Kessei
Oxygen or Bio Sensor	Polypyrrole	Toyota Cent Rev & Dev
Humidity Sensor	Polyfuran; Polyacetylene Polypyrrole; Polythiophene Polypyrrole & its deriv.	Ricoh KK Sada, X ; Saeki, X
Chloride chemical Sensor	Polypyrrole	Dong, S; Sun, Z; Lu, Z
Glucose Sensor	Polypyrrole	Foulds, N.C; Lowe, C.R

제2장 이 론

2-1. 전도성 고분자의 전도기구(conduction mechanism)

물질의 전기적 특성은 일반적으로 부도체, 반도체, 반금속(semimetal), 금속 등으로 분류한다. 그러나 반금속과 금속의 구별은 불분명한 경우가 많다. 이와같은 분류는 임의적이거나 비저항(resistivity ρ cm)나 전도도(conductivity, S/cm 또는 $\rho^{-1}\text{cm}^{-1}$)을 사용하여 정의하게 된다. 부도체의 전도도는 10^{-7} S/cm 이하이며, 반도체는 10^{-7} 에서 10^2 S/cm, 그리고 금속은 10^2 S/cm 이상의 전도도를 갖는다. 전도도의 극한으로 수정은 10^{-16} S/cm이며, 은과 구리는 10^6 S/cm라 알려져 있다.

물질의 전도도는 전자 에너지 준위 구조에 의존한다. 원자나 분자가 결합하여 결정성 고체를 이루면 생성된 에너지 준위가 펼쳐져 에너지띠를 형성한다. 에너지띠의 폭이 각각의 원자 및 분자의 상호작용의 강도를 나타낸다. 전류가 흐르기 위해서는 가해진 전장이 전자로 하여금 더 높은 에너지띠 상태로 여기하도록 역학적 에너지를 가해야 한다. 그러기 위해서는 일정한 전장하에서 채워진 상태와 빈 상태 사이에 간격이 좁아야한다. 즉 부분적으로 채워진 상태가 있어야 한다. 그러므로 전도도의 정도는 전도에 영향을 미치는 채워진 상태와 빈 상태의 밀도에 의존한다.

부도체의 경우 에너지 간격은 수 eV에 달하므로 전장 또는 열적여기에 의하여도 빈상태의 에너지 준위에 도달할 수 없다. 반

도체의 경우 에너지 간격이 2 eV이하로, 이 정도면 열적 여기가 가능하다. 그러나 전하의 수가 전도대에서 여전히 적으며, 순수 실리콘의 경우 전도도는 10^{-5} S/cm이다. 이 값은 도판트(dopants)가 사용되면 전도대 또는 가전자대에 가까이 놓이는 에너지 간격 내에 부분적으로 채워진 상태를 만들어 전도도가 급격히 증가한다. 즉 전자에 의한 holes에 의한 전도도는 10^{-1} S/cm에 이른다. 순수한 금속성 거동은 채워진 상태와 빈 상태의 에너지 간격이 사라질 때 나타난다. 반도체의 전도도는 낮은 온도에서는 열적여기가 정지되어 떨어지나, 금속에서는 낮은 온도에서 격자의 열적 운동 및 분산 과정(scattering process)이 감소하여 증가하게 된다.

고분자의 전도도는 부도체에서 금속 영역까지 넓게 걸쳐있다. 포화 화학구조를 갖는 고분자에 단순한 band-model을 적용하면 모든 가전자들이 강하게 편재화된 화학결합을 형성하여 에너지간격이 크며, 한 예로 polyethylene은 8 eV의 에너지 간격을 갖는다. 불포화 공액 주쇄 구조를 갖는 고분자 중 매우 간단한 것은 동일한 결합거리를 갖고 단위 탄소 당 한개씩의 비공유 π -전자를 갖는 polyacetylene (PA), Fig.2-1(a)이다. 반대의 스핀을 갖는 두개의 전자가 각각의 site에 필요하므로, PA의 주쇄는 절반만 채워진 에너지 띠를 갖는다. 그리고 π -전자가 부가적인 결합을 함에 따라 앞의 금속성 주쇄는 불안정해져서 탄성-변형 에너지를 필요로하며 이는 다중 결합에서 전자를 편재화하고 에너지 간격을 넓힘으로써 전자에너지를 낮추어 보충된다.(Fig.2-1(b)). 그러므로 결

합간격의 변화는 PA를 반도체 물질의 전도도를 갖게 한다. 하지

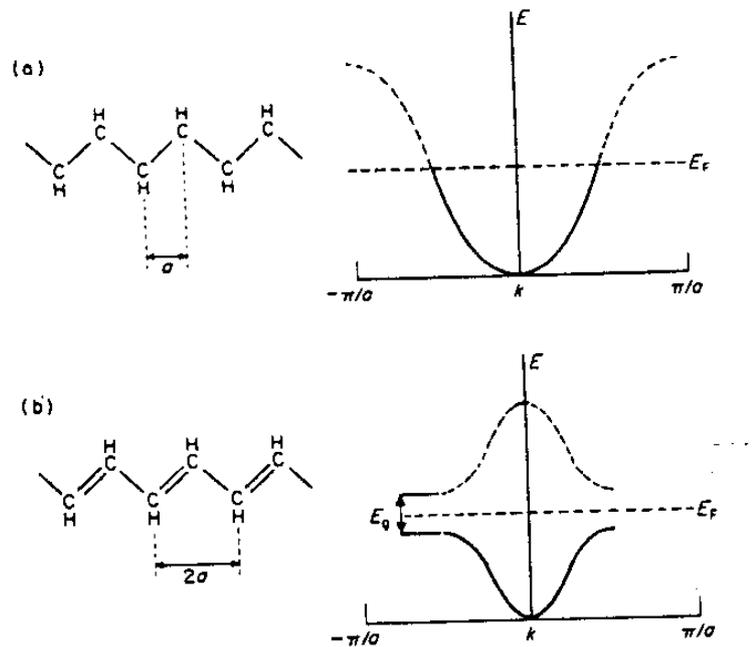


Fig.2-1 Chemical and electronic band-structure of non-alternated (a) and alternated (b) PA; E_F indicates the Fermi level and E_g the energy gap; $k=2\pi/\lambda$; filled-band states are shown by the full curve and empty-band states by the broken curve

만 공액 고분자의 성질은 무기 반도체와 확연히 다르다. 무기 반도체의 삼차원 결합은 견고한 구조를 갖게 하여 에너지 띠의 구조는 전하를 넣어도 본질적으로 변하지 않는다. 반면 고분자 주쇄 구조의 완화(relaxation)는 첨가된 전하 가까워서 매우 크다. 그러므로 고분자의 실제 형태학(morphology)를 고려하여 이상적인 모델은 수정된다. 즉 주쇄의 단절과 겹침, 비정형 영역의 존재, 불순물 그리고 그밖의 결합이 에너지 띠의 상태를 손상시켜 편재화시킨다. 결정성 고체의 전도대, 가전자대를 분리시키는 에너지 간격은 고분자와 같은 무질서한 고체에서는 움직이게 된다. 전하의 움직임은 에너지 간격 아래에서는 편재화된 상태사이의 호핑(hopping)에

의하여 이루어지고, 에너지 간격 위의 상태에서는 에너지 띠에서와 같이 이루어진다.

PA의 전도도가 금속에 가깝게 나온다는 사실이 발견되면서 공액 주쇄를 갖는 고분자에 대한 연구가 활발해졌다. 전도도가 높은 고분자는 그 주쇄에서 전자를 넣어주거나 제거해줌으로써 이루어진다. 이와같은 산화 환원 과정을 각각 p-type, n-type 도핑이라 한다. 그러므로 산화 환원을 쉽게 할 수 있는 고분자가 유리한데, 이에선 상대적으로 낮은 이온화 전위를 갖거나 전자 친화력이 큰 확장 π -전자계를 갖는 고분자계를 꼽을 수 있다. 산화 환원을 함에 따라 π -전자의 제거 또는 첨가가 수반된다. 이 과정은 주쇄의 완화(relaxation)에 의하여 더욱 용이하게 되는데, 이는 에너지 간격사이 에 에너지 준위를 만들기 때문이다. 대표적인 공액계 고분자의 예는 Fig.2-2와 같다.

전기화학적 방법에 의하여 만들어질 수 있는 고분자로는 polypyrrole (PPy), polythiophene(PTh), polyaniline(PANi), polyazulene, polycarbazole, polyindole, polypyrene, polytriphenylene, polyisothianaphthalene 등을 들 수 있다.(Fig.2-3) 일반적인 반응 경로는 단량체 라디칼 양이온이 연속적으로 저중합체 라디칼 양이온이 되고, 중성 저중합체를 형성하기 위해 탈양성자화(deprotonation)하고, 다시 산화하여 라디칼 양이온으로 된다. 전체 반응에서는 반복단위 당 2.25에서 2.5개의 전자가 제거되어 2-4개의 반복단위 당 한개의 cationic center를 갖는 산화된 고분자를 형성하게 된다. 그리고 상대이온(counter ions)은 고분자의 중성화를 이루기 위하여 전해질

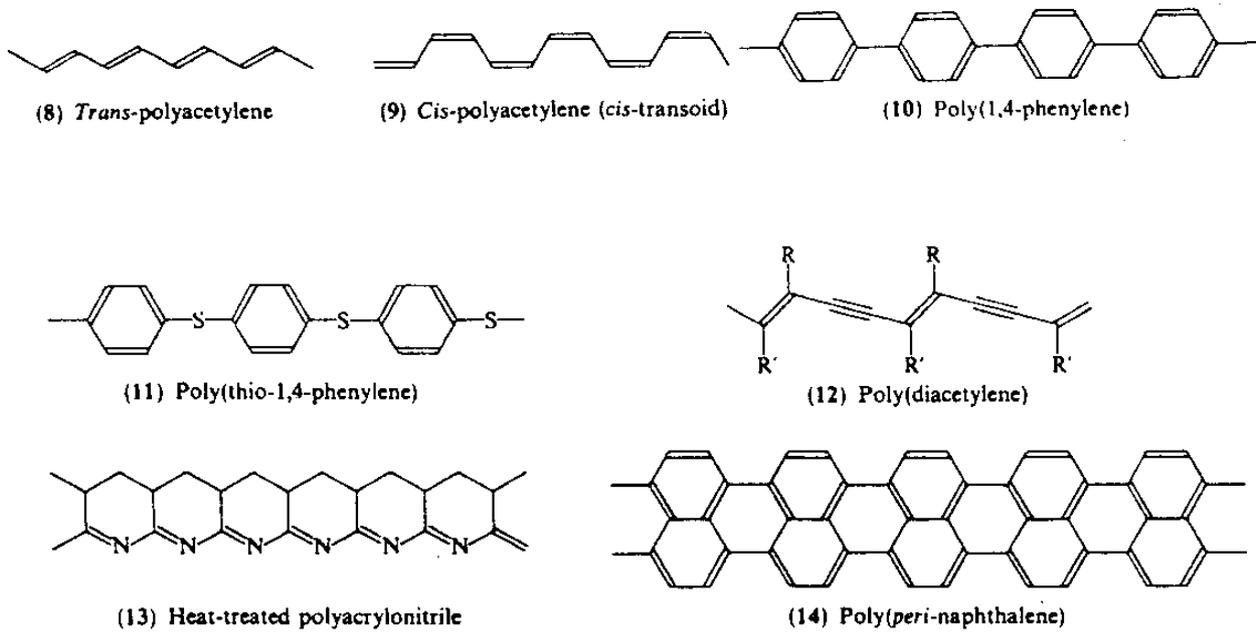


Fig.2-2. Typical examples of conjugated polymers

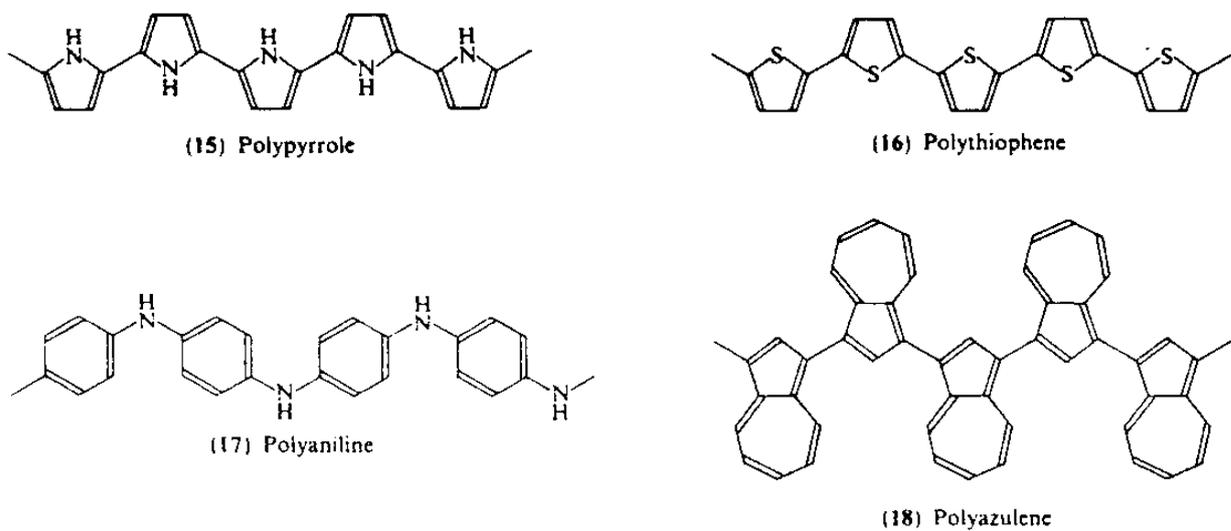
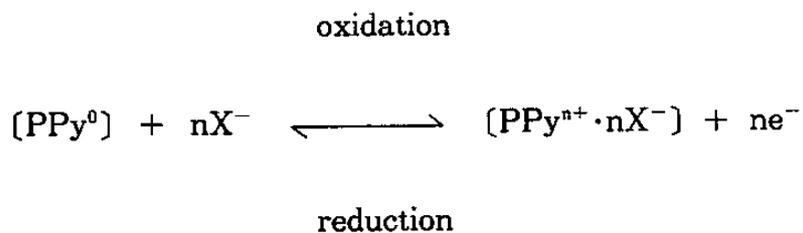


Fig.2-3. Conductive aromatic polymers

로부터 고분자 속으로 들어가 있게 된다. 폴리피롤의 중합기구 (mechanism)는 Fig.2-4와 같다. 전도성 중합체는 양극면에서 필름 상으로 자라게 된다. 산화된 고분자의 환원은 일반적으로 필름내의 상대이온이 빠져나오면서 이루어 진다. 그리고 다시 산화시킴으로써 앞서의 상대 이온 또는 다른 상대이온을 필름에 넣을 수 있다. 그러므로 이와같은 전도성 고분자는 전자 및 이온전도 효과를 모두 보인다.



(X^- : counter ion)

그러나 산화된 고분자의 이온전도 기여도는 전자전도에 비하여 매우 작으므로 결국 산화상태에서 나타내는 전도도는 주로 전자전도에 기인한 것이다. 그러므로 이온전도도를 나타내게 하려면 환원 상태로 만들어야 하는데, 앞의 doping-dedoping 과정에 의한 다면 필름 속의 상대이온 역시 필름내에 남아 있지 못하여 전기적 부도체가 된다. 그렇다면 중합할 때 상대이온으로 매우 큰 (bulky) 음이온을 사용하고, 작은 양이온이 포함된 전해액에서 환원하면 큰 음이온이 빠져나오는 대신 전해액 중 양이온이 필름 속으로 들어가 고분자 환원체의 전기적 중성을 이룰 수 있다.

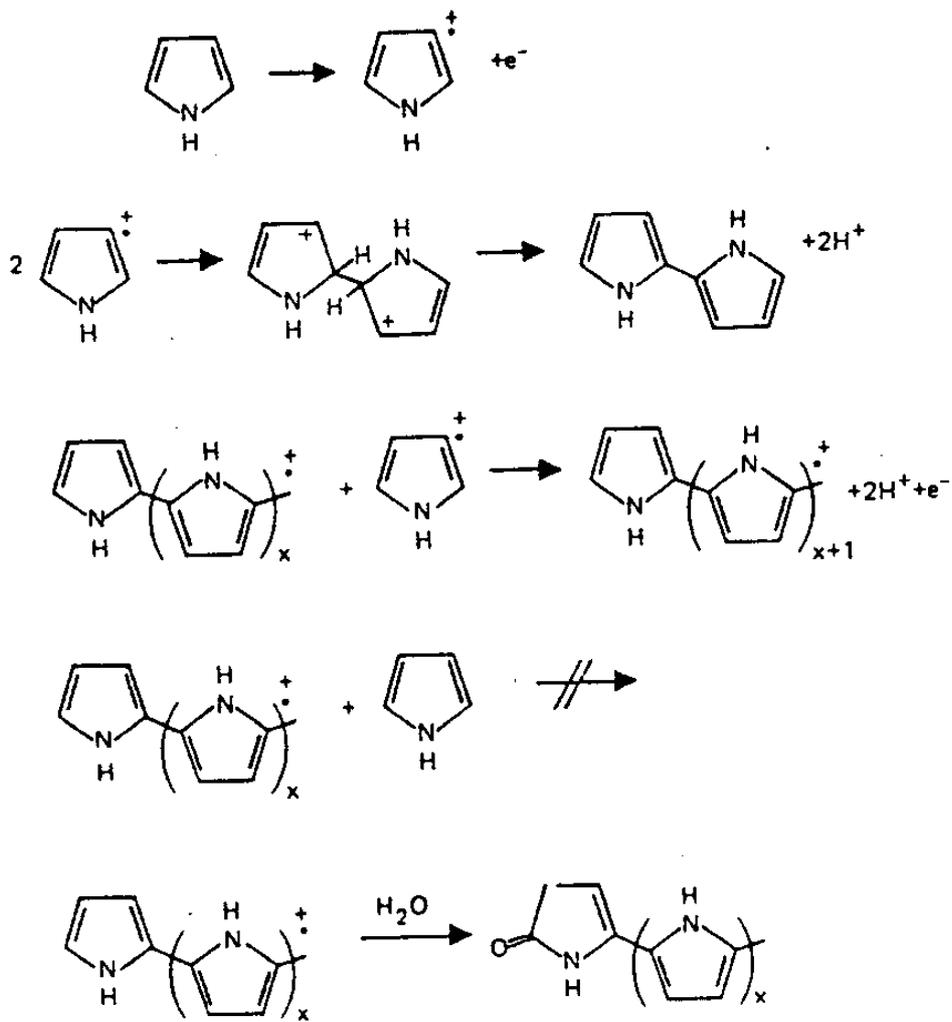


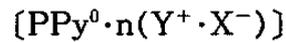
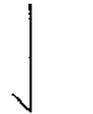
Fig.2-4. Electropolymerization pyrrole

이와같이 전기적 중성을 이룬 고분자 환원체의 경우 전자전도는 사라지고, 이온전도가 크게 나타나며 이 과정을 도식적으로 표현하면 다음과 같다.

polymerization



reduction oxidation



(X^- : bulky anion, Y^+ : small cation)

2-2. 교류 임피던스(ac-impedance)와 전기회로

2-2-1. 이상화(Idealization)

실제의 회로는 도선, 코일 그리고 복잡한 전기장치로 이루어져 있다. 그래서 어느 한 부분만을 지적하여 resistance만 있다거나, inductance 또는 capacitance만 있다고 말할 수 없다. 실제로는 한가닥의 도선도 resistance, capacitance 그리고 inductance가 동시에 포함되어 있는 회로이다. 수학적 방법을 적용하기 위해서는 어떤 물질의 실제의 회로를 이상적이며 보다 단순한 회로로 전환할 필요가 있다. 이 모델은 실제 회로의 이상적 회로가 되며 순수 resistance, 순수 inductance 그리고 순수 capacitance와 에너지원으로 구성된다. 이 모델과 실제 회로와의 편차가 선형적 관계에 있다면

좋은 모델인 것이다.

모델을 만드는데 있어서 실제 시스템을 이상적 시스템으로 변환하는데 있어 사소한 현상들은 제거되어 본질적 현상만 남아 평이하고 단순한 모델이 성립된다. 이와 같은 이상화 과정은 공학적 문제들을 해결하는데 필수 불가결한 요소이다. 이와 반대의 과정, 즉 실제화 과정은 실제의 현상을 잘 설명할 수 있어야 한다.

2-2-2. 안정 교류(Steady Alternating Current)

교류의 수학적 표현은 다음과 같이 쓰여진다.

$$i = I_m \cos \omega t \quad (2-1)$$

어떤 시각 t 에서 전류는 i 이며 I_m 은 최대 전류, 상수 ω 는 주파수와 관련된 값이다. 시간당 싸이클의 횟수는 주파수 f 라 하고 이는 다음과 같이 표시된다.

$$f = \omega/2\pi \text{ cycle per second} \quad (2-2)$$

그리고 ω 는 radian frequency라 하며

$$\omega = 2\pi f \text{ radian per second} \quad (2-3)$$

식(2-1)에서 전류가 cosine 함수로 쓰여 있으나 sine함수로 써도 무방하며, 이의 보다 일반적인 형태의 식은

$$i = I_m \cos(\omega t + \theta) \quad (2-4)$$

θ 는 위상각(phase angle)이다.

2-2-3 저항(Resistance)에서의 교류 특성

Resistance R은 정의에 의하여

$$R = v/i \quad (2-5)$$

식(2-1)을 대입하여 Resistor 양단의 전위차를 구하면

$$v = Ri = R(I_m \cos \omega t) = V_m \cos \omega t \quad (2-6)$$

$$\text{이때 } V_m = R I_m \quad (2-7)$$

V_m 은 전압 파동의 최대치이다.

2-2-4. 인덕턴스(inductance)에서의 교류 특성

Inductor 양단의 전위차는 다음 식으로 주어진다.

$$v = L di/dt \quad (2-8)$$

식(2-1)을 대입하여 Inductor 양단의 전위차를 구해보면

$$\begin{aligned} v &= L d/dt(I_m \cos \omega t) = L I_m d/dt(\cos \omega t) \\ &= -\omega L I_m \sin \omega t = \omega L I_m \cos(\omega t + \pi/2) \end{aligned} \quad (2-9)$$

그러므로 전압 파동의 최대치는

$$V_m = \omega L I_m \quad (2-10)$$

2-2-5. 축전기(Capacitance)에서의 교류 특성

Capacitor 양단에 전압이 가해지면 다음과 같은 식이 성립된다.

$$i = C dv/dt \quad (2-11)$$

만약 전압이 다음으로 주어지는 파동이면 전류는

$$\begin{aligned} i &= C \frac{d}{dt} (V_m \cos \omega t) = -\omega C V_m \sin \omega t \\ &= \omega C V_m \cos (\omega t + \pi/2) \end{aligned} \quad (2-12)$$

$$\text{전류의 최대값은 } I_m = \omega C V_m \quad (2-13)$$

2-2-6. 임피던스(impedance)

수학적으로 sinusoidal voltage는 복소함수의 실수부로 표시할 수 있다.

$$v = \text{Re}[V_m \exp(j\omega t)] \quad (2-14)$$

이에 위상각을 포함한 일반적인 형태로 표시하면

$$v = V_m \cos(\omega t + \theta_1) = \text{Re}[V_m \exp j(\omega t + \theta_1)] \quad (2-15)$$

전압이 sinusoidal이면 전류 역시 sinusoidal이므로 (Theorem for Linear Circuits)

$$i = I_m \cos(\omega t + \theta_2) = \text{Re}[I_m \exp j(\omega t + \theta_2)] \quad (2-16)$$

임피던스는 exponential voltage의 exponential current의 비로서 정의되며 수학적으로 모순 없이 다음으로 정의 되는 전압, 전류의 Transforms의 비로 표시된다.

$$\begin{aligned} Z(j\omega) &= V_m \exp j(\omega t + \theta_1) / I_m \exp j(\omega t + \theta_2) \\ &= V_m \exp j\theta_1 / I_m \exp j\theta_2 \\ &= V/I \end{aligned} \quad (2-17)$$

$$\text{여기서 Transforms } V = V_m \exp j\theta_1 \text{이며 } I = I_m \exp j\theta_2 \quad (2-18)$$

이상에서 정의된 임피던스를 순수 Resistance만 있는 회로에 적용하여 구하면

$$v = iR \quad (2-19)$$

$$V = IR = IZ(j\omega) \quad (2-20)$$

$$\text{그러므로 } Z(j\omega) = R \quad (2-21)$$

또한 순수 Inductance와 순수 Capacitance에 각각 적용해 보면

$$\begin{aligned} v &= L di/dt = L d/dt \operatorname{Re}[I \exp(j\omega t)] \\ &= \operatorname{Re}[(j\omega LI) \exp(j\omega t)] \\ &= \operatorname{Re}[V \exp(j\omega t)] \end{aligned} \quad (2-22)$$

$$\text{그러므로 } V = j\omega LI, Z(j\omega) = V/I = j\omega L \quad (2-23)$$

$$\begin{aligned} i &= C dv/dt = C d/dt \operatorname{Re}[V \exp(j\omega t)] \\ &= \operatorname{Re}[(j\omega CV) \exp(j\omega t)] \end{aligned} \quad (2-24)$$

$$\text{그러므로 } I = j\omega CV, Z(j\omega) = V/I = 1/j\omega C \quad (2-25)$$

이상에서 유도하였듯 Resistor, Capacitor로 이루어진 회로에 대한 임피던스를 복소수 평면에 plotting (Nyquist Plot or Cole-Cole Plot)하면, Fig. 2-5와 Fig. 2-6와 같이 나타난다. 그러므로 임피던스 복소수 평면에 임의의 결과를 얻을 수 있으면, Resistor와 Capacitor로 이루어진 등가회로를 구성하여 그 회로 또는 시료의 구성요소, 저항치, Capacitance등을 구할 수 있다.

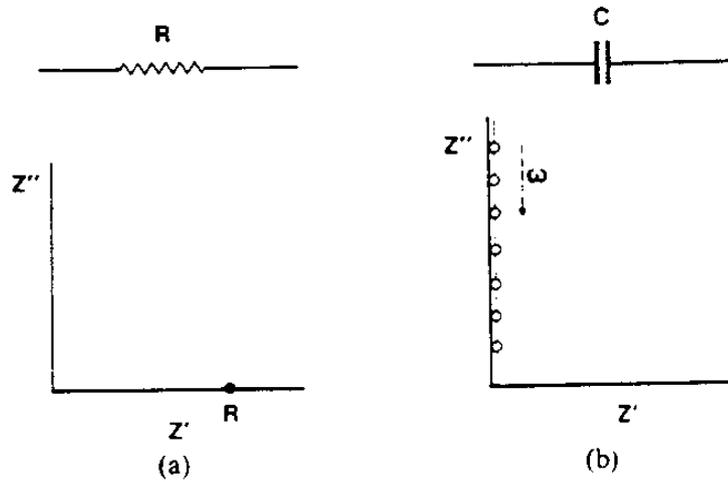


Fig. 2-5. Representation of (a) a resistor R , and (b) capacitor C , in the complex impedance plane. The vertical spike in (b) has been displaced from the imaginary axis for clarity Angular frequency $\omega = 2\pi f$

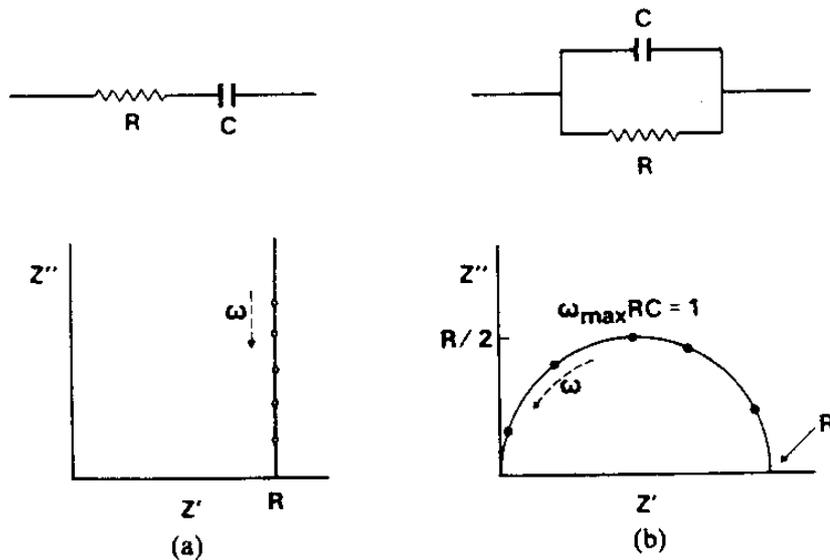


Fig. 2-6. Complex impedance plots for a combination of a resistor, R , and a capacitor, C , (a) in series and (b) in parallel.

본 실험과 같이 전해액과 고분자 필름이 포함되어 있으며 이온의 이동이 전기장 뿐 아니라 확산에 의하여서도 유발되는 복잡한 전기화학계의 분석 또한 이상의 이론으로 설명할 수 있다. 자세한 설명은 "제4장 결과 및 고찰, 4-2 폴리피롤 내의 이온 이동성"에서 다루었다.

제3장 실험

3-1. 시료 제조

3-1-1 폴리피롤 중합에 사용된 시약

모노머 pyrrole은 Aldrich사 99% 제품으로 무수 CaSO_4 를 넣어 건조시킨 후, 실험전 CaH_2 를 넣고 감압증류하여 사용하였다. 수분이 제거된 pyrrole은 N_2 상태로 밀봉하여 냉암소에 보관하여 대기 및 빛에 의한 부반응을 막았다. 전기화학적 중합에 있어서 용매 및 전해질의 선정이 매우 중요하다. 특히 polypyrrole의 중합 반응에는 radical cation 중간체가 형성되므로 전극 주위에서의 친핵성이 중합에 미치는 영향이 지대하다. 그러므로 비양자성 용매를 사용하는 것이 좋다. 또한 전해질도 용해도, 친핵도, degree of dissociation 등을 고려해서 선정하여야 한다. 특히 halide를 음이온으로 사용하였을 경우 좋은 필름을 얻기 어려운데 이는 쉽게 산화하여 약간의 친핵성을 나타내기 때문이며, hydroxide, alkoxide, cyanide, acetate, 그리고 benzoate 등은 높은 친핵성 때문에 필름 형성을 방해한다. Table 3-1은 polypyrrole의 중합에 미치는 전해액의 영향을 나타낸다. 용매의 친핵도가 클수록 필름형성이 어렵다는 것을 알 수 있다. 친핵성이 큰 dimethyl formamide, dimethylsulfoxide, hexamethylphosphoramide 등은 양자성 산(aprotic acid)과 함께 사용하여 친핵도를 떨어뜨리지 않으면 좋은 필름의 중합체를 얻을 수

Table 3-1. Effect of electrolytes and solvents on the polymerization of pyrrole

Solvent/electrolyte (0.1 M) ^a	Film quality	Conductivity ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Acetonitrile/tetraethylammonium tetrafluoroborate	Good film	50
Acetonitrile/toluenesulfonic acid	Good film	50
Acetonitrile/tetraethylammonium tetrafluoroborate plus 1.0 M pyridine	No film	—
Methylene chloride/tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Good film	50
Butanone/tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Good film	40
Propylene carbonate/tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Good film	50
Dimethylformamide/tetraethylammonium tetrafluoroborate	No film	—
Dimethylformamide/toluenesulfonic acid	Good film	20
Dimethylsulfoxide/tetraethylammonium tetrafluoroborate	No film	—
Hexamethylphosphoramide/tetraethylammonium tetrafluoroborate	No film	—
Ethanol/tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Rough, flaky	0.2
Ethanol/toluenesulfonic acid	Good film	3
Ethanol/sulfuric acid	Good film	3
Ethanol/phosphoric acid	No film	—
Ethanol/hydrochloric acid	Thin, very low yield	—

^a Pyrrole (0.01 M) was oxidized on a platinum electrode.

없음을 알수 있다.

본 실험에서는 sodium dodecylsulfate 수용액(NaDS/water) 및 acetonitrile(AN)에 tetrabutylammonium sulfate를 용해시킨 전해액(TBADS/AN)을 사용하였다. NaDS는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, TBADS는 NaDS와 tetrabutylammonium chloride (TBACl)을 증류수에 섞어 100°C에서 합성하여 사용하였다. 이때 TBADS 뿐 아니라 부산물, 미반응물, 그리고 불순물 등이 생기는데 이들을 분액 깔데기로 분리시킨 후, AN으로 합성된 TBADS를 용해시키고 회전 증발기로 AN을 제거하였다. 이렇게 얻은 TBADS를 24시간 동안 진공 오븐(oven)에서 건조시켰다.

3-1-2. 폴리피롤 필름의 제조

폴리피롤 필름은 전기화학적으로 양극(+)위에 형성되는데, 양극재료로는 자체 반응이 적은 백금이나 금을 사용하였다. 폴리피롤 필름의 전기적 성질, 물리적 성질, 그리고 형태학(morphology)등을 알아보기 위하여 Fig.3-1 에서와 같이 작업전극에 백금 전극(1cm×1cm)을 채택하였고, 센서로서의 감응성을 측정하기 위해서 광-리토그래피(photo-lithography) 방법으로 제작한 미세 전극을 채택하였다. 중합에 사용된 Power Supply로 Yokogawa Electric Works Ltd. Type 2553 DC voltage-current standard를 사용하였다. 중합에 사용된 용액은 0.03M pyrrole, 0.03M 전해액이며 전해액으로는 앞서 언급했듯이 NaDS/water와 TBADS/AN이었다.

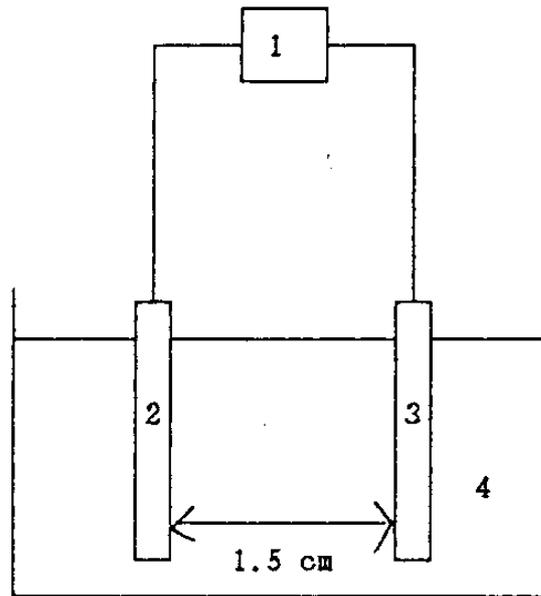


Fig. 3-1. Schematic Diagram of electrochemical polymerization apparatus.

- 1: DC VOLTAGE-CURRENT STANDARD
- 2: WORKING ELECTRODE (Pt or Sensor Element)
- 3: COUNTER ELECTRODE (Pt)
- 4: ELECTROLYTE (TBADS, NaDS) with Pyrrole

한편 중합된 polypyrrole의 센서 응용성을 알아보기 위해 중합시의 반대의 극성으로 장시간 dedoping 시키는 실험을 행하였다. 이때 사용한 용액은 TBADS/AN, NaDS/water, NaClO_4 /water 그리고 KClO_4 /water 였다.

3-2. 항습조의 구성

제조된 폴리피롤 센서의 감습성을 측정하기 위하여 매우 간단한 구조의 항습조를 사용하였다. 항습조의 바닥에는 일정 온도에서 일정 상대습도를 나타내는 염의 포화 수용액을 넣었고, 항습조의 덮개에 구멍을 만들어 온도계와 제조한 센서와 연결된 도선을

통과시켰다. 그리고 센서는 염의 포화 수용액의 표면에 가능한 한 가까이 접근시켰다. 일반적으로 알려진 염의 포화 수용액은 Table 3-2과 같은 증기압과 상대습도를 나타내며, 이중 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl 으로 20, 56, 75% RH 조건을 만들었으며, 불과 P_2O_5 power로 100, 0% RH조건을 가정하였다.

Table 3-2 Vapor pressure (mmHg) of saturated aqueous solutions in equilibrium with solid salts

Salt	Temperature					% Humidity	
	10	15	20	25	30°C	at 20°C	
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$			2.6				15
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.1	2.7	3.3	4.0	4.8		19
KOAc			3.5				20
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.5	4.5	5.6	6.9	4.8		20
CrO_3			6.1				32
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			7.4				42
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			7.7	10.7			44
KCNS			8.2				47
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			9.1				52
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.0	7.7	9.6	11.9	14.2		55
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			9.8				56
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.8	7.8	10.3	13.5	17.5		58

Salt	Temperature					% Humidity	
	10	15	20	25	30°C	at 20°C	
NaNO ₂			11.6			66	
NaClO ₃			13.1			75	
NaCl	6.9	9.6	13.2	17.8	21.4	75	
NaOAc			13.3			76	
NH ₄ Cl			13.8			79	
(NH ₄) ₂ SO ₄			14.2			81	
KBr			14.7			84	
KHSO ₄			15.1			86	
KCl			15.1	20.2	27.0	86	
K ₂ CrO ₄			15.4			88	
ZnSO ₄ ·7H ₂ O			15.8			90	
NH ₄ ·H ₂ PO ₄			16.3			93	
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O			16.7			95	
KNO ₃			16.7	22.3	29.8	95	
Pb(NO ₃) ₂			17.2			98	
(Water)	9.21	12.79	17.53	23.76	31.82	100	

3-3. 주파수 응답 분석(Frequency Response Analysis)

본 연구에서 사용한 주파수 응답 분석기(FRA)는 Solartron Model 1255 HF Frequency Response Analyser로서 EG&G Princeton

Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273과 함께 IBM PC-286(Compatible)로써 자동제어하여 실험을 하였다.

3-3-1. 임피던스의 측정 장치

임피던스의 측정 방법에는 AC-Bridges법, Lissajous Figures법, 전류-전압의 동시측정법, Phase-sensitive detection법, 주파수 응답분석법(digital frequency response analysis)등이 있다. 그러나 주파수 응답분석법에 비하여 위의 나머지 방법들은 정확도가 떨어지거나, 측정 시간이 길거나, 또는 측정 영역이 제한되어 있다.

디지털 주파수 응답 분석기(Digital Frequency Responce Analyser, FRA)는 본 연구에 사용한 방법으로서 작동원리는 Fig. 3-2와 같다. 교란신호 $x(t) = X_0 \sin \omega t$ 의 cell response $S(t)$ 는 $x(t)$ 의 in-phase 및 90° out-phase 기준신호로서 표시된다. 이 값들의 실수 및 허수부에 비례하는 값들을 적분해냄으로써 임피던스가 계산된다. 대부분의 전기화학 연구에 있어서 매우 낮은 주파수 영역의 실험이 필요한데, 디지털 주파수 응답분석기는 이에 적합하다.

Solartron 1250계의 FRA에 있어 원하는 주파수 영역에서 최소 주파수로 부터 최대 주파수까지 원하는 간격의 주파수 증분으로 조사할 수 있도록 프로그램되므로 전체 측정시간이 단축된다. Table 3-3은 측정영역에 따른 측정시간을 나타낸 것으로 decade당 5 frequency steps으로 주사(scanning)되는 경우이다.

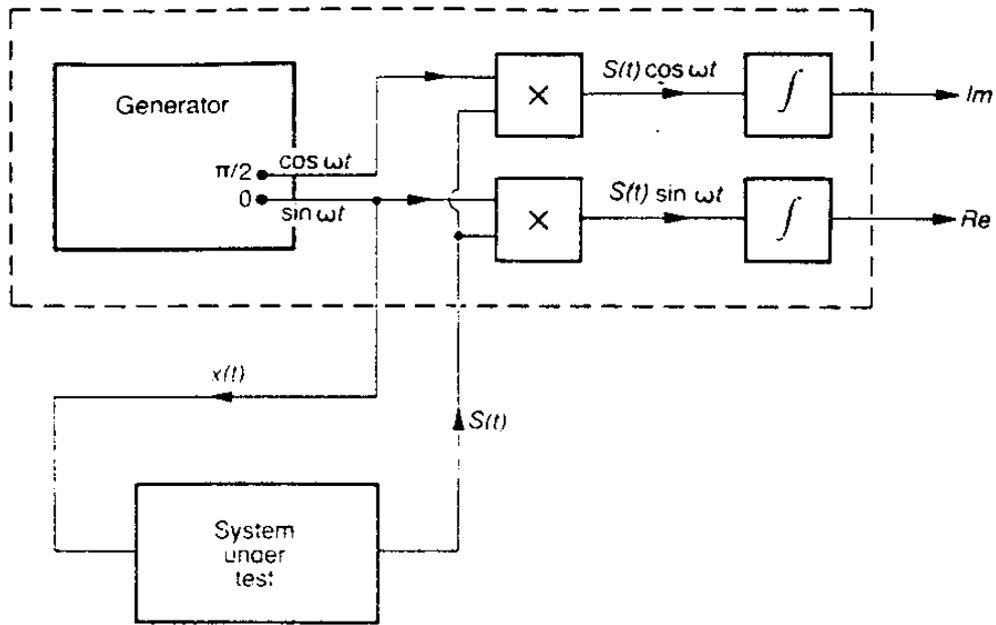


Fig. 3-2 Frequency response analyser—working principle

Im : imaginary part of the impedance

Re : real part of the impedance

$x(t)$: perturbing signal ; $S(t)$: cell response signal

Table 3-3 Measuring time frequency range

Frequency Range	Measurement Time
50 kHz to 0.1 Hz	31s
50 kHz to 0.01 Hz	5m 25s
50 kHz to 0.001 Hz	53m 20s

실험 데이터는 컴퓨터를 이용하여 자동 plotting 되거나 XY-레코더에 직접 그릴 수 있다. 한편 디지털 데이터는 컴퓨터 메모리에 옮겨져 데이터 처리가 가능하다. 또한 측정 signal을 모니터하기 위해 고감도의 oscilloscope을 함께 사용할 수 있다. 본 실험에서는 EG/G 사의 소프트웨어 m388을 이용하여 데이터 처리하였다.

3-3-2. 임피던스(Impedance) 측정 방법

전기화학 반응조는 폴리피롤이 필름 상으로 덮여있는 백금 작업전극과 백금 상대전극 그리고 기준전극(reference electrode)등 3개의 전극과 전해액으로 구성되어 있다. 전기화학적 계면(interface)은 전해액과 작업전극의 폴리피롤 사이를 말한다. 계면에서의 전위차는 전기화학적 관점에서 매우 중요하여 재현성있게 정밀히 측정될 필요가 있는 시스템인 경우 작업전극과 함께 기준전극이 필요하다. 기준전극은 작업 전극에 대하여 일정하고 재현성 있는 전위차를 유지하면서도 그를 통하여 전류가 흐르지는 않는다. 대신 전류는 상대전극을 통하여 흐르므로 표면적이 크며 저항이 작은 금속(백금, 금 또는 은)이 주로 사용된다. 기준전극은 전해질에 따라서 종류 및 형태가 결정된다. 본 실험에서는 Ag/AgCl(KCl) 전극을 사용하였다.

3-3-3. 전기화학 임피던스의 측정

일반적으로 임피던스 값은 복소수와 같이 Cartesian 좌표 또는 극좌표의 쌍으로서 나타낸다. 어느 형태의 좌표계를 선택할 것인가는 시스템에 따라 결정되어야 한다. 본 실험에서는 측정된 임피던스의 실수값과 허수값을 Cartesian 좌표축에 나타내었다. 이를 Nyquist diagram 또는 Cole-cole plot이라 한다.

이중층(double layer)에 의한 고주파 축전 효과(capacitive effect)때문에 전해액 저항에 상응하는 고주파 한계에 도달하려면 수백 kHz에서 sub-acoustic 주파수 (10^{-2} 에서 10^{-3} Hz)에 이르는 넓은

은 영역의 주파수에서 임피던스 측정이 이루어져야 한다. 본 실험은 100kHz에서 10^{-2} Hz의 영역에서 FRA를 수행하였다.

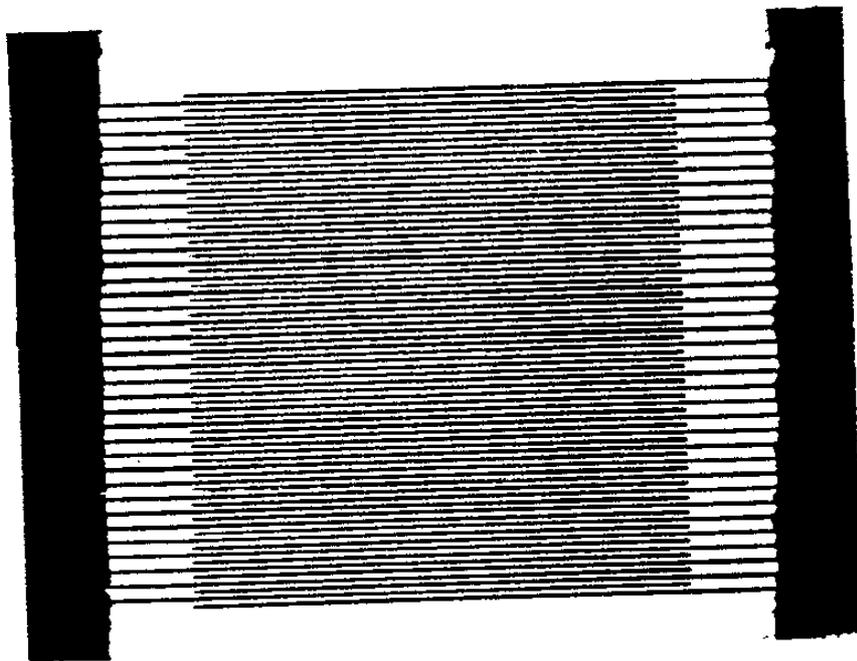
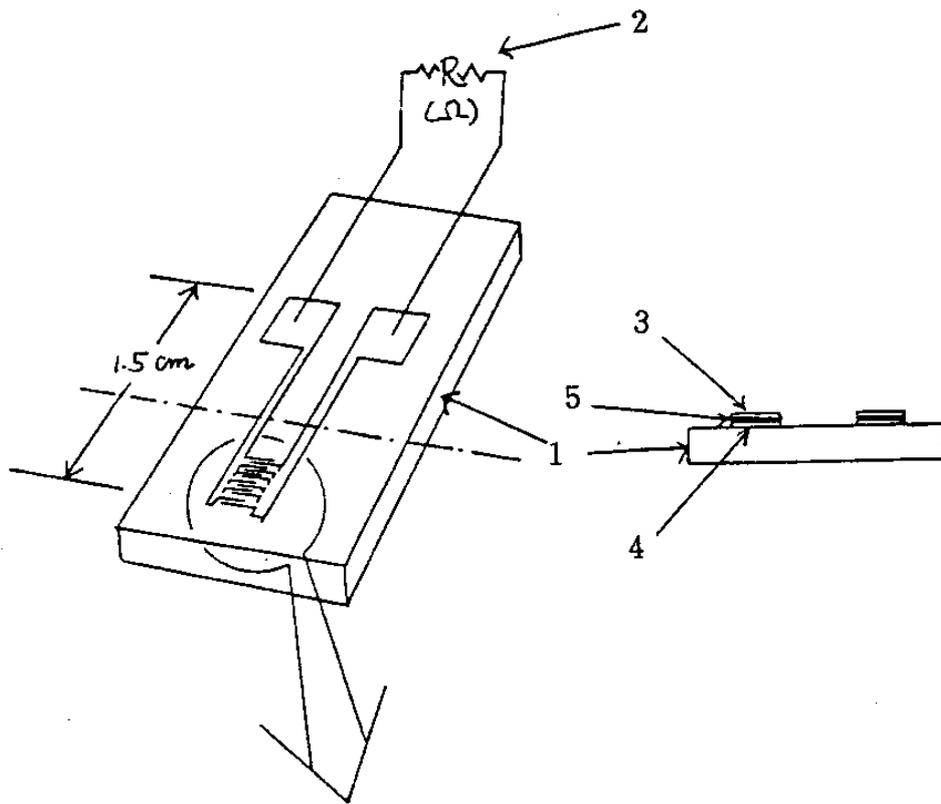
3-4. 센서 제조

전기화학적 방법에 의해 필름 상으로 중합되는 polypyrrole이 센서 물질로서 사용되려면 얇을수록 좋다. 그것은 민감한 감응성이 센서로서의 필수 요건이기 때문이다. 그러나 평면 전극위에 중합한 후 떼어낼 수 있는 필름의 두께에 한계가 있으며 그것을 별개의 전극의 연결하기도 어려움이 있다. 이와같은 문제점을 해결하기 위해 미세전극을 설계, 제작하여 그위에 직접 중합하는 방법을 채택하였다. Fig. 3-3은 빗살모양의 미세전극의 개략도 및 편광 현미경의 확대사진($\times 80$)이다.

3-4-1. 미세전극 구조의 형상화

이 미세전극은 광-리토그래피 방법으로 제작되었다. 우선 원하는 모양의 전극 배열(pattern)을 갖는 마스크(mask)를 설계, 제작했다. 현미경 유리 또는 알루미나(alumina) 기판을 왕수(HNO_3 : $\text{HCl}=3:1$)로 10분간 끓이고 증류수로 3분간 깨끗이 씻어주었다. 이를 N_2 가스로 건조시키고 다시 IR램프로 5분간 말려주었다. 이상의 세척과정은 기판과 원하는 패턴의 금속의 접착성을 좋게 하는데 필수적이다.

그 다음 99.9995의 텅스텐(W)을 세척한 기판 위에 sputtering하였다. 이때 사용한 장치는 MRC사 model 8667 sputtering ma-



x 80

Fig. 3-3 Interdigitated electrode array
 1. slide glass 2. multimeter 3. Pt electrode
 4. plasma coated W (thickness : ~1300 Å)
 5. thermally evaporated Ni (thickness : ~1000 Å)

chine이다. 분위기 가스로는 아르곤 (Ar) 10 mtorr, 진공도는 10^{-6} torr이고 RF(13.56MHz) power로는 50W, Sputtering 시간은 20min, 예상 두께는 약 1300Å였다. 그 위에 80mg의 니켈(Ni)을 7×10^{-7} torr의 진공도를 유지하면서 열증착하였다. 예상되는 1000Å 이었다. 앞서 텅스텐의 Sputtering 과정을 생략하고 기판위에 직접 니켈을 증착시켰더니 부착력이 떨어졌다.

다음과정으로 감광성고분자(Hoest사 positive PR 5214)를 텅스텐과 니켈이 코팅된 기판위에 적당량(4-5 방울) 떨어뜨리고 4000rpm으로 40sec간 회전코팅하였다. 사용한 장치는 Headway Research사의 model EC 101-CB 15이다. 그리고 가열판(hot plate) 위에서 85°C로 3분간 가열하였다.

이상의 시편위에 앞서 제작한 마스크를 올려놓고 UV light을 18초간 가하여 주고, 이를 AZ351과 증류수가 1:8의 비율로 섞인 용액에 40초간 담가두면 페턴이 형성되며 이를 증류수로 깨끗이 닦고 N₂ 가스로 말렸다.

3-4-2. 도금 과정

앞서 제조된 시편의 페턴 위에 금도금을 하기위해 도금액을 만들었다. 증류수 120ml에 make-up염(salt) 36g을 넣어 잘 용해시킨 후 2ml의 brightener용액을 섞었다. 50ml 증류수에 1.2g KAu(CN)₂를 용해시킨 용액을 만든다. 이 두 용액을 저어주며 잘 섞는다. 이상의 금 도금 용액을 magnetic stirrer로 교반시키면서 60°C로 가열한다. 그리고 양극(Pt 망)과 음극(도금할 시료) 사이에

5mA의 전류를 3분간 흘려주며 도금을 하였다.

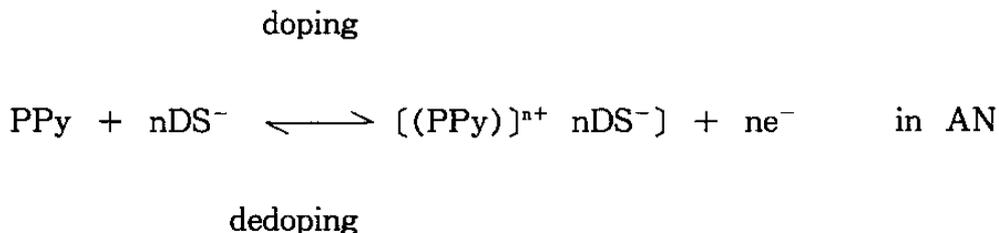
3-4-3. 식각 과정

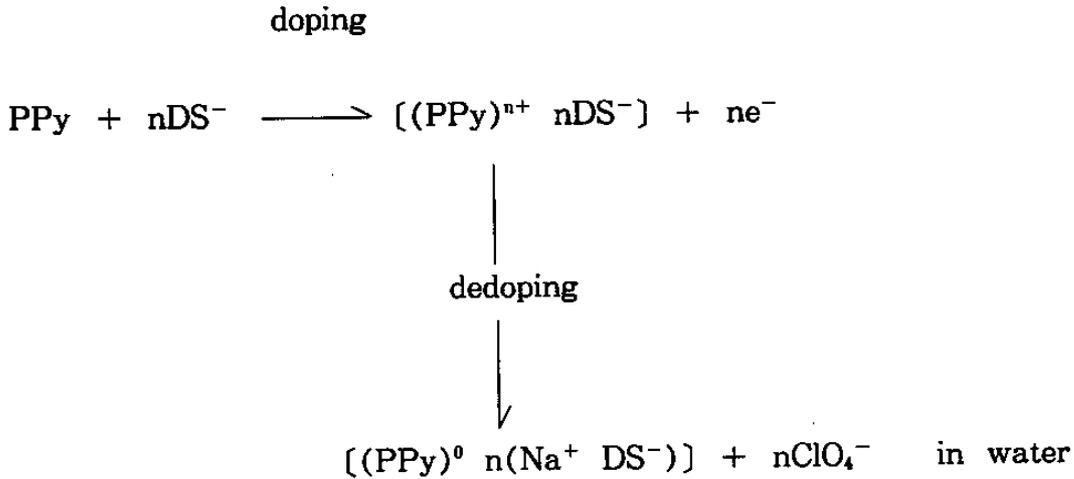
패턴 모양대로 금을 도금한 후 감광성 고분자, 니켈 그리고 텅스텐을 각각 식각 하였다. 감광성 고분자는 아세톤에 10분간 끓여 제거시키고, 20% HCl 용액으로 1-2분간 니켈을 식각 한다. 그 다음 30% H₂O₂ 용액으로 1-2분간 텅스텐을 식각해낸다. 그리고 증류수로 깨끗이 닦고 N₂ 가스로 말렸다.

제4장 결과 및 고찰

4-1. 폴리피롤의 doping-dedoping 과정

전기화학적 방법으로 중합된 폴리피롤의 산화, 환원 과정은 전기화학조(cell)에서의 doping-dedoping 과정을 통하여 이루어진다. doping 과정은 본질적으로 전기화학적으로 중합되는 전도성 고분자의 특성인데, 이는 중합과 동시에 이루어진다. 또한 별도의 dedoping 과정을 통하여 중합시 도핑된 dopants를 폴리피롤 필름 밖으로 빼어낼 수 있다. 이런 환원 상태에서는 폴리피롤 필름은 전기적 중성을 이루게 된다. 본 실험의 경우와 같이 dodecylsulfate (DS) 음이온이 도판트로 들어간 폴리피롤 필름을 아세토니트릴 (acetonitrile, AN) 용매에서 환원시키면 DS 음이온이 필름 밖으로 빠져나온다. 그러나 수용액에서 환원시키면 도판트인 DS 음이온은 밖으로 빠져나오지 못하고 대신 수용액 중의 양이온이 필름안으로 들어가 환원상태를 이룬다. 이상의 산화 환원 기구(mechanism)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.





이와같은 결과는 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)로부터 확인되었다. Fig. 4-1는 TBADS/AN 유기용액에서 중합한 폴리피롤 필름의 EDS sulfur 농도 분포(a)와 같은 용액에서 24시간 환원시킨 필름의 EDS sulfur 농도 분포(b)를 나타낸 것이다. 이 경우 필름 속의 DS 음이온은 상당량 필름 밖으로 빠져나오고 필름도 수축됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4-2에서와 같이 NaDS 수용액에서 중합한 필름(a)을 NaDS 수용액에서 24시간 환원시키면 필름 속의 DS 음이온이 밖으로 빠져나오지 못하고 대신 수용액 중의 양이온이 필름 속으로 침투하여 전기적 중성을 이루게 된다 (b). 이 경우 필름의 수축현상도 발견되지 않았다. 이로부터 DS 음이온을 도판트로 사용하여 중합한 폴리피롤을, 수용액에서 환원시켜 원하는 양이온을 필름 속으로 침투시킬 수 있다.

4-2. 폴리피롤 내의 이온 이동성

앞 절의 결과를 뒷바침하기 위하여 폴리피롤 내에서의 이온

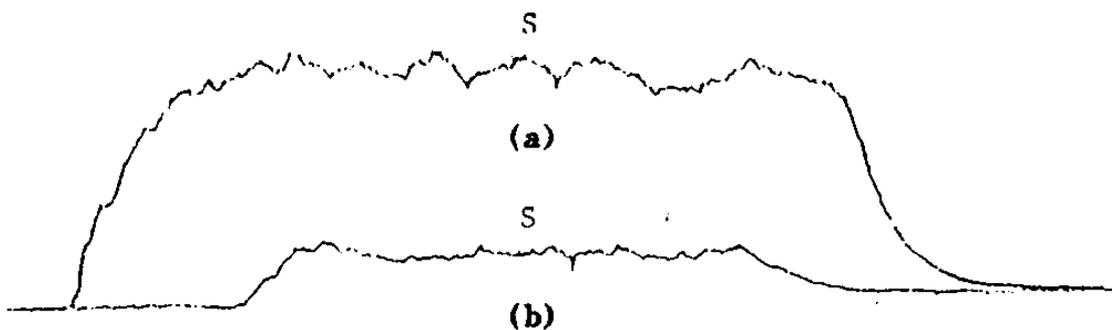


Fig. 4-1. EDS Profiles along the cross section of PPy film polymerized in TBADS/AN (a), and discharged during 24hr. in the same solution (b).

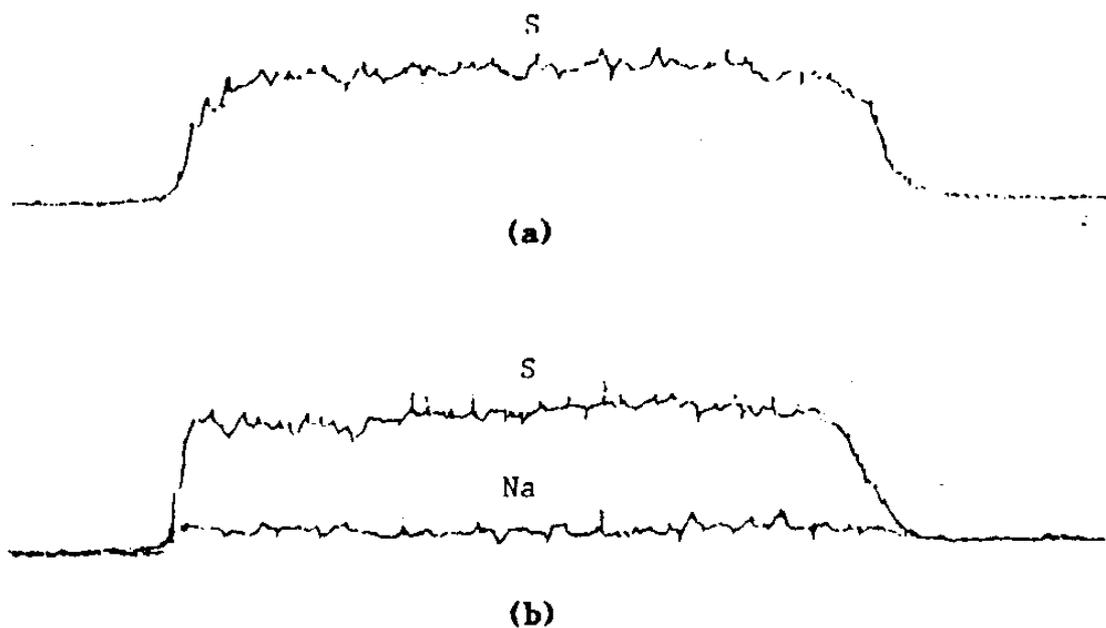


Fig. 4-2. EDS Profiles along the cross section of PPy film polymerized in NaDS/water (a), and discharged during 24hr. in the same solution (b).

이동도(mobility)를 알아보았다. 즉 NaClO_4 수용액과 DS 음이온이 도판트로 들어 있는 폴리피롤, 그리고 Ag/AgCl 기준전극을 포함하고 있는 cell에 대하여 AC-임피던스 실험을 하였다. 사용한 장치는 EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273과 Solartron Model 1255 HF Frequency Response Analyzer였다. AC-임피던스 결과는 IBM-호환성 AT PC로 자동제어 및 분석하였다.

일반적으로 위의 전기화학적 Cell의 AC-임피던스 등가회로는 전해질에서의 이온 이동에 의한 저항(R_e)과 전도성고분자 주쇄의 폴라론(Polaron)의 산화-환원 저항 (R_{ct}) 그리고 전도성 고분자 내에서의 이온 확산(diffusion)에 의한 임피던스 (Z_w)와 이중층(double layer) capacitance(C_d)와 직류에 가까운 매우 낮은 주파수에서의 한계 capacitance(C_L)로 Fig. 4-3과 같이 이루어져 있다. 전도성 고분자 주쇄의 폴라론이 산화-환원함에 따라 용액중의 이온이 그 주위로 몰리거나 밀려 나가게 되는데 이는 전도성 고분자가 덮여있지 않은 이온화 경향이 큰 금속으로부터 용액 속으로 또는 그 반대의 방향으로 이온이 움직이는 산화-환원 기구(mechanism)와 유사하다. Fig. 4-3의 AC-임피던스 모사도에서 전해질에서의 저항(R_e)은 높은 주파수 영역(a영역)에서 나타나며 상대적으로 매우 작은 저항값을 갖는다. 중간 주파수 영역(b영역)의 반원은 이중층 capacitance (C_d)와 산화-환원 저항 (R_{ct})의 병렬조합에 의하여 나타난 것인데 그 연장곡선이 Z' 축과 만난 점에서의 저항은 $R_e + R_{ct}$ 값을 나타낸다. R_{ct} 의 값의 크기는 산화-환원이 일어나는 정도를 나타내는데, R_{ct} 이 크면 산화-환원이 일어나기 힘들므로 폴리

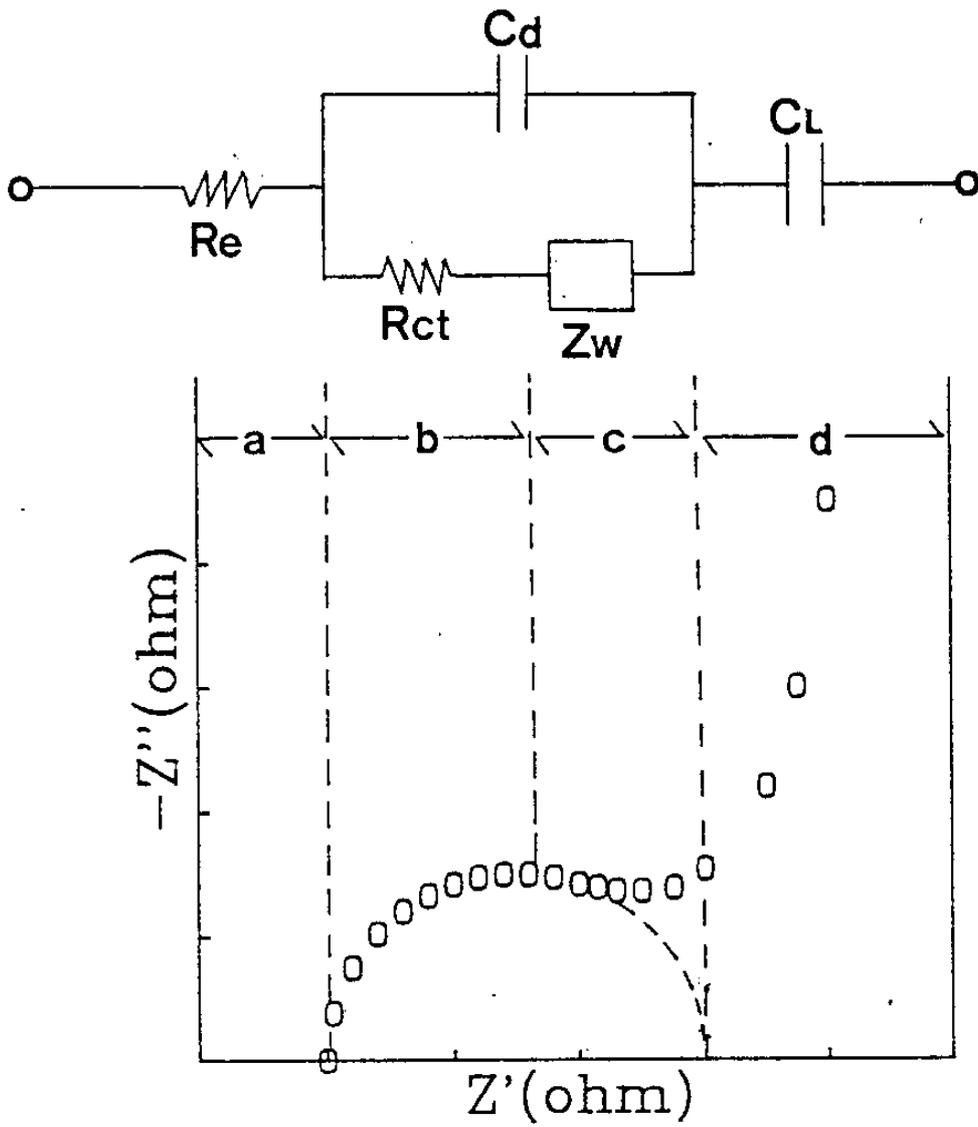


Fig.4-3. An equivalent circuit and ac-impedance diagram

피를 주쇄 내의 플라론이 대부분 중성화된 환원체가 이루어 졌음을 의미한다. 그림의 c영역은 낮은 주파수 영역으로서 여기서는 폴리피롤 주쇄에서 산화-환원 반응이 일어나기 위해 이온들이 확산되는 과정(Z_w)이 나타나게 된다. 그리고 적류에 가까운 매우 낮은 주파수 영역(d영역)에서는 R_e , R_{ct} 와 확산에 의한 저항의 합과 낮은 주파수의 교류에 의한 capacitance (C_L)의 직렬 회로가 발생한다.

DS 음이온이 도핑된 폴리피롤의 cyclic voltammetry (CV) 실험으로 부터 충분히 산화된 상태 및 환원된 상태의 전위차를 알아본 결과 Ag/AgCl 0.1 M KCl 용액에 대하여 각각 0.5V 및 -0.8V 였다. 각각의 전위차로 DC 전위차를 유지시켜 폴리피롤 필름을 산화상태 및 환원상태로 만들고 AC-임피던스 실험을 수행하였다.

Fig. 4-4는 환원 상태(-0.8V)에서 실험한 결과로 전반적으로 환원 저항(R_{ct})이 크게 나타나므로 전도도가 극히 나쁜 폴리피롤 환원체가 되었음을 알 수 있다. 이 영역에서의 폴리피롤의 색상은 황금색을 띠고 있다. 한편 높은 주파수 영역에서는 전하 보상효과가 관찰되는데 이는 수용액 상에서 도판트 DS 음이온이 필름 밖으로 빠져나오지 못하는 대신 수용액 중의 작은 Na 양이온이 필름 속으로 침투하여, 폴리피롤이 환원되면서 나타나는 현상이라 할 수 있다.

반면 Fig. 4-5에서와 같이 폴리피롤의 산화상태에서 필름의 색깔이 검정색으로 변하는데 이 경우는 전반적으로 이온의 확산 및 낮은 주파수 영역의 capacitive 효과가 나타남을 알수 있다.

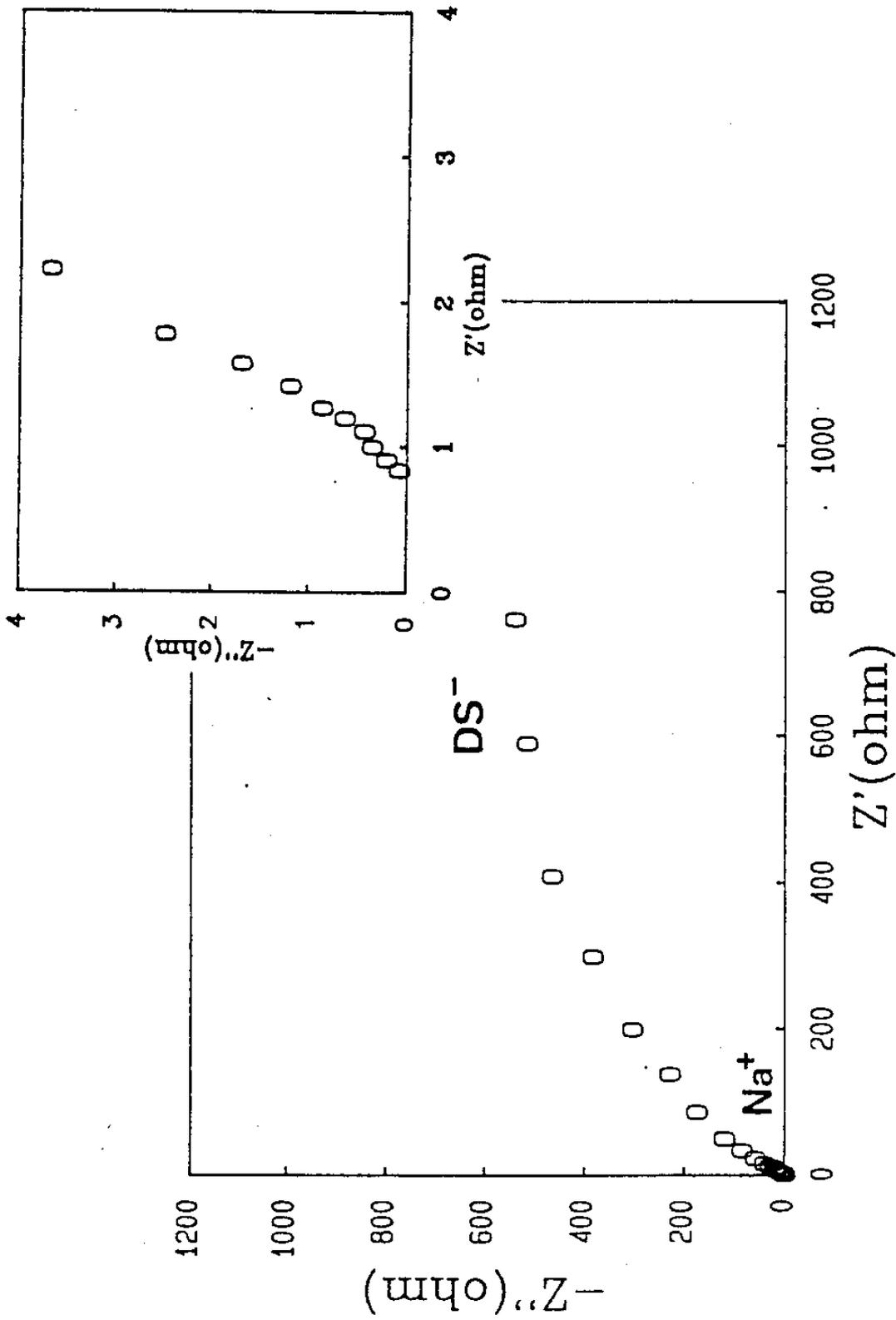


Fig. 4-4. AC-Impedance plot(Nyquist) for $[(\text{PPY})_n(\text{Na}^+\text{DS}^-)]$ in NaClO_4 (water) at reduction state(-0.8V) and ac-voltage condition of $V_{\text{max}}=10\text{mV}$ and frequency range($100\text{kHz} \sim 0.1\text{Hz}$)

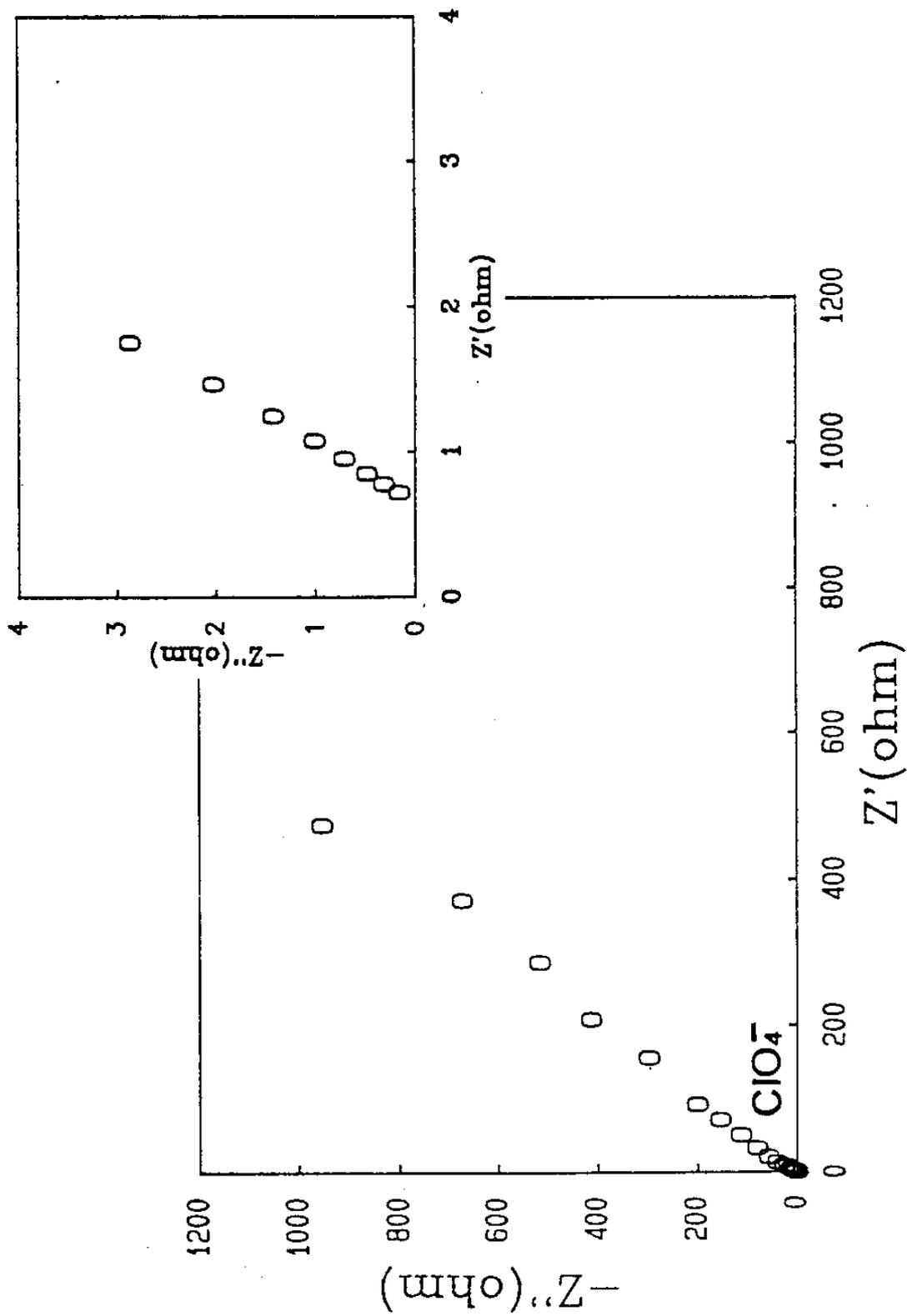


Fig. 4-5. AC-Impedance plot(Nyquist) for [(PPY)ⁿ⁺ nDS⁻] in NaClO₄ (water) at oxidation state(+0.5V) and ac-voltage condition of V_{max} = 10mV and frequency range(100 kHz~0.1Hz)

이 경우 높은 주파수 영역에서는 ClO_4^- 음이온에 의해 쉽게 폴리피롤의 산화가 일어남을 알 수 있다. 그러나 ClO_4^- 음이온에 의한 폴리피롤의 산화를 나타내는 반원이 불확실한 것은 도판트 DS^- 음이온에 의하여 폴리피롤이 충분히 산화되어 있어 더 과잉 산화될 플라톤이 플라피롤 주쇄에 많지 않기 때문이라 추측된다.

4-3. 폴리피롤 센서의 감습성

폴리피롤 센서의 감습성 측정은 포화 상태의 염을 넣고 밀폐한 항습조에서 수행하였다. 센서의 미세전극면의 구조는 Fig. 4-6에서와 같이 상호 엇갈린 빗살모양의 구조(밝은 부분이 금이 도금된 부분임)를 갖고 있다. 그 위에 증합하면, 금 전극 표면과 그 옆으로 어두운 빗살의 폴리피롤이 성장하게 되어 센서의 역할을 하게 된다. Fig. 4-7의 어두운 부분이 금 미세전극 위에 증합된 폴리피롤이다.

본 실험에서는 CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl 포화 수용액으로 각각 20%, 50%, 75% RH를 유지하였다. 또한 강한 흡습성을 나타내는 P_2O_5 Powder가 0% RH를, 순수한 증류수가 100% RH를 유지한다고 가정하였다. 그 결과 Fig. 4-8에서와 같이 증합한 후 환원시키지 않은 폴리피롤은 전반적으로 전도도는 좋으나 감습효과는 크지 않았다. 그러나 Fig. 4-9에서와 같이 환원 과정을 거쳐 이온 전도도를 상대적으로 향상시킨 폴리피롤은 10^4 에서 10^6 Ohm 범위에 걸쳐 매우 큰 감습성을 나타냈다. 또한 그 감습속도도 Fig. 4-10에서 볼 수 있듯이 매우 빠른 것으로 나타났다. 즉 수십초에서 일분 이내에 대부분의 반응이 일어남을 알 수 있다.

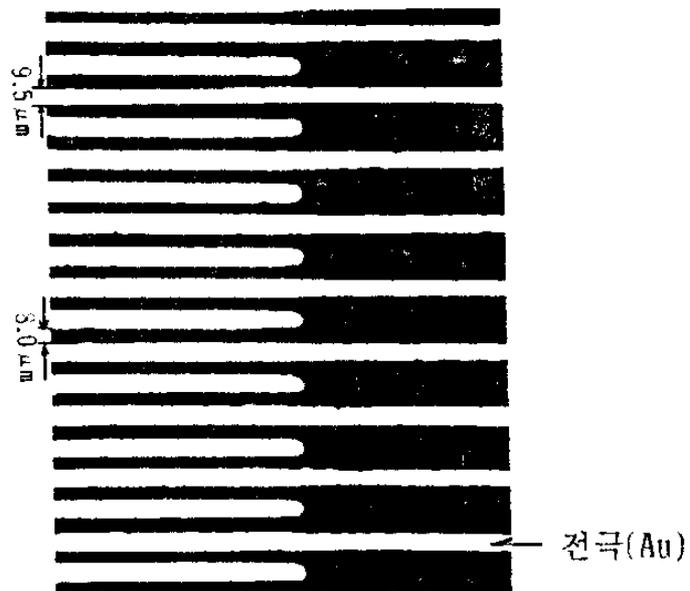


Fig.4-6. Interdigitated Electrode Array
(before polymerization)

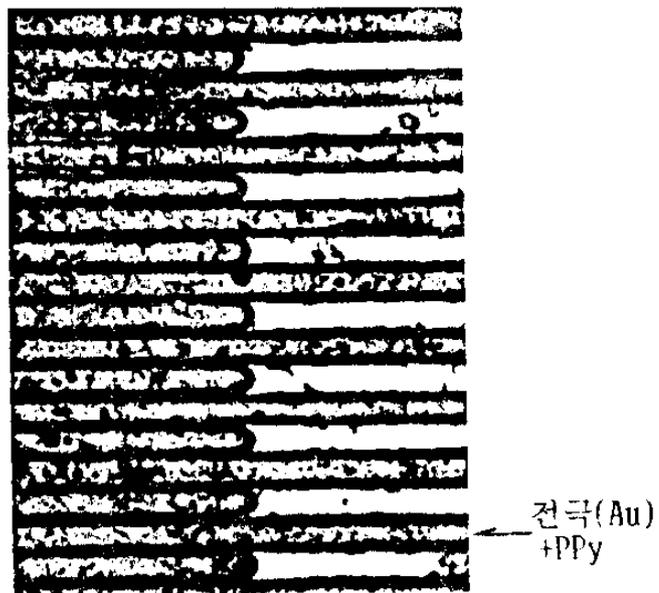


Fig.4-7. Interdigitated Electrode Array
(after polymerization)

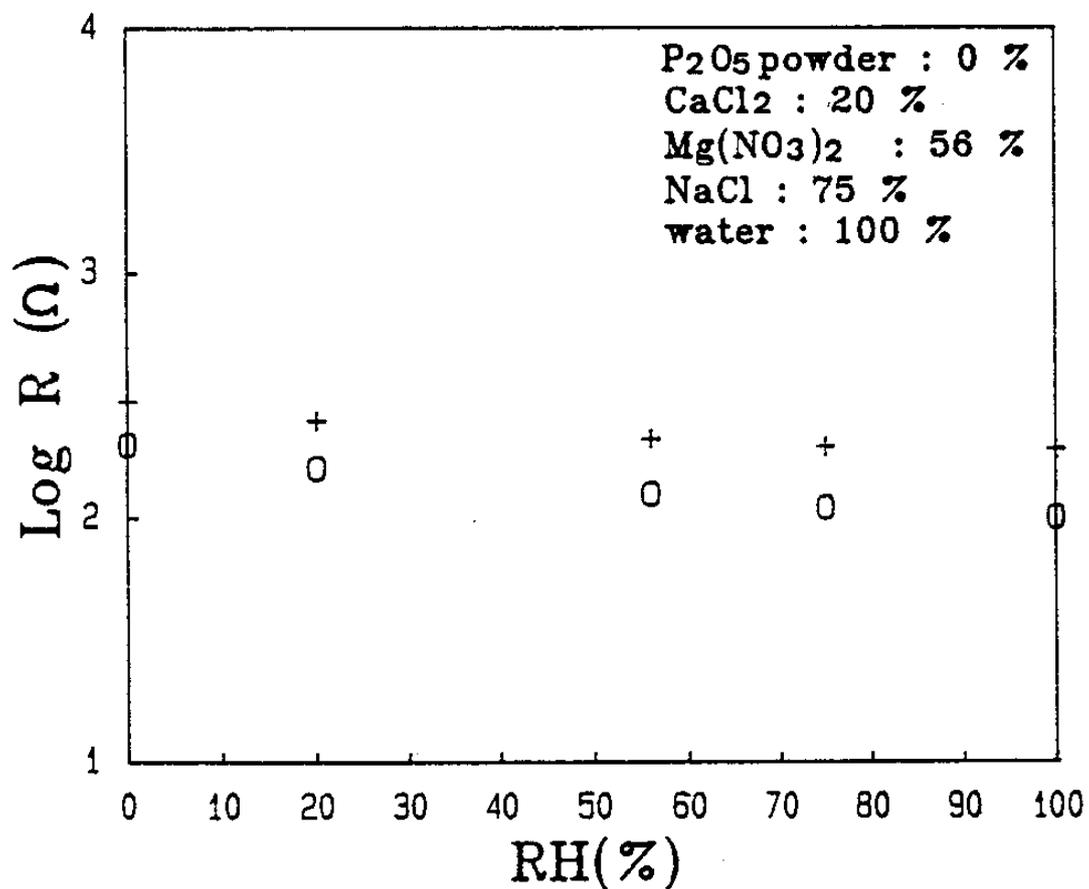


Fig.4-8. Humidity Sensitivity of Polypyrrole
(at 25 °C)

○ PPy(TBADS) + PPy(NADS)

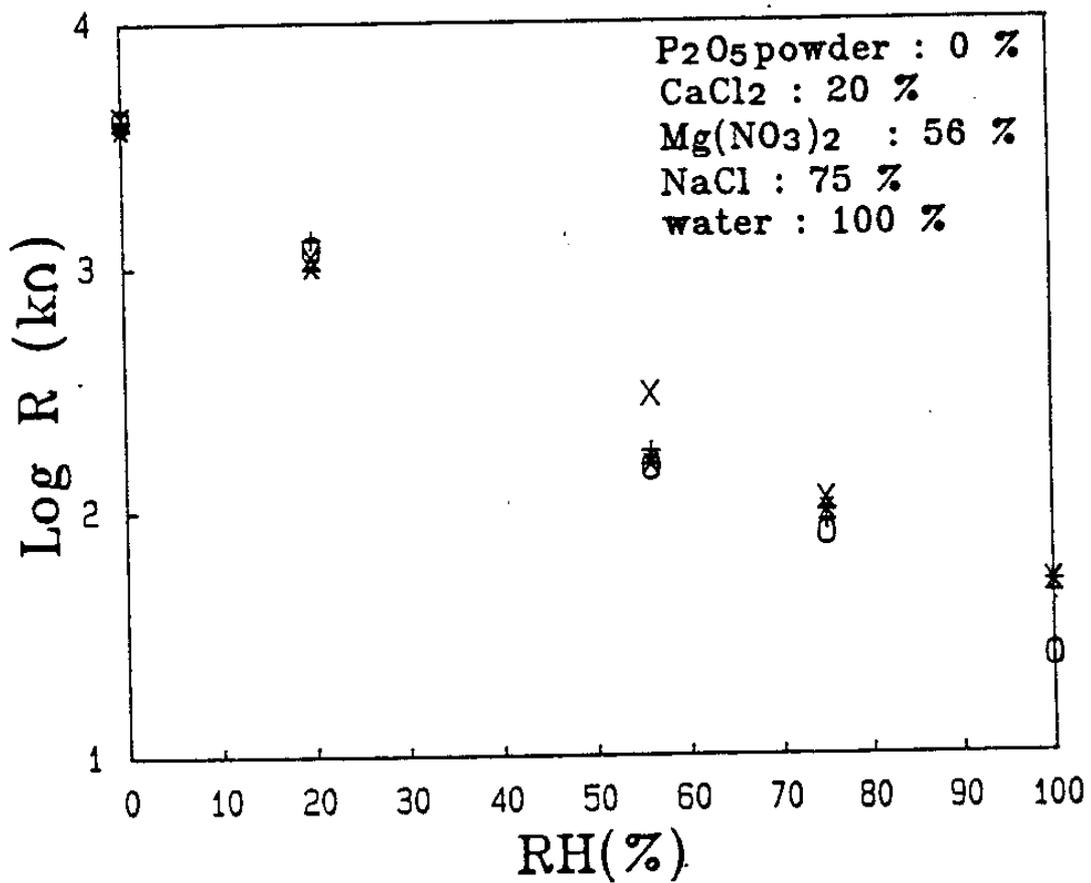


Fig.4-9. Humidity Sensitivity of Polypyrrole
(at 25 °C)

o PPy (TBADS/KClO₄) + PPy (TBADS/NaClO₄)
 * PPy (NaDS/KClO₄) x PPy (NaDS/NaClO₄)

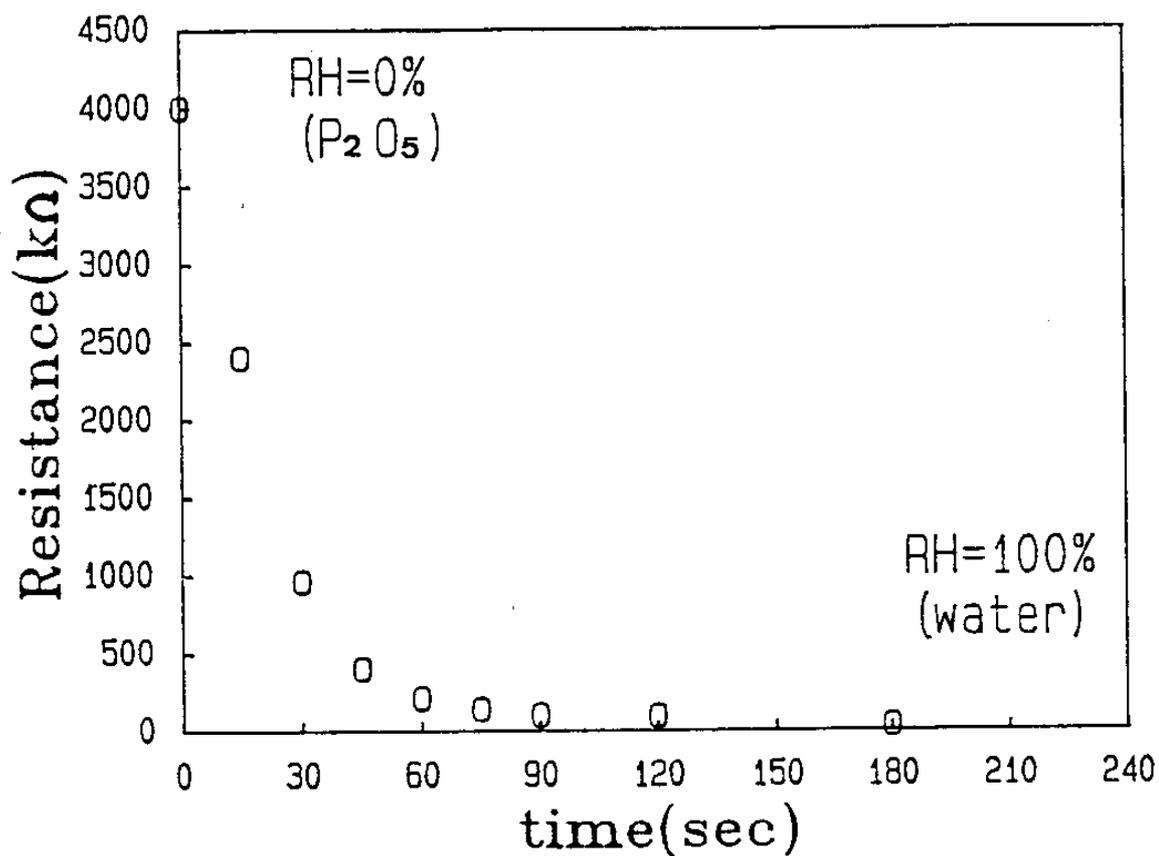


Fig.4-10. Humidity Reactivity of Polypyrrole,
 PPy(TBADS/KC10₄) at 25 °C

제5장 결 론

전도성 고분자인 폴리피롤의 이온 전도 특성을 향상시키는 방법으로, 전기 중합시 DS 음이온이 포함된 전해액을 사용하고, 이 필름을 작은 양이온이 포함된 수용액에서 환원하였다. 그 결과 분자량이 큰 DS 음이온은 필름 밖으로 빠져나오지 못하고 환원시 수용액 중의 양이온이 필름속으로 침투하여 폴리피롤의 전기적 중성을 이룬다. 이 현상은 EDS와 FRA로 확인하였다.

이와같은 방식으로 폴리피롤의 전기적 중성이 이루어 졌다면 전기전도는 전기적으로 중성화된 폴리피롤 주쇄에 포함된 이온들에 의해서만, 즉 이온전도에 의해서만 일어날 것이다. 또한 도판트로 사용된 음이온이 환원시 필름 밖으로 빠져나와 폴리피롤의 전기적 중성이 이루어진다면 이 필름은 전기적으로 부도체가 될 것이다. 그렇지만 전자든, 후자든 실제로는 달성할 수 없는 이상적인 경우이고, 어느정도의 이온전도와 전자전도가 복합적으로 작용하여 전기전도가 나타난다. 그러나 전자의 방법이 전자전도에 비하여 상대적으로 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 방법이며, 원하는 전기적 성질을 자유롭게 선택할 수 있는 방법이라 생각된다.

이와같이 이온 전도 특성을 향상시킨 폴리피롤은 여타 이온성 고분자 및 고분자 전해질과 같이 습도에 따른 저항 변화를 크게 하였다. 또한 감습 속도 역시 수 십 초 내외로서 매우 좋은

결과를 나타내었다. 그러나 재현성과 안정성 등의 개선해야할 문제가 있다. 즉 흡습성이 좋은 이온성 물질과의 복합 필름이나, 폴리피롤 필름위에 별도의 보호막을 코팅하여 이상의 문제를 개선하려는 연구가 진행 중이다.

본 연구에서 채택한 DS 음이온이 도핑된 폴리피롤 필름의 기계적 성질도 다른 도판트를 사용하였을 때보다 좋았으며, 전기적 안정성 및 내구성도 우수한 것으로 센서 뿐 아니라 축전지의 전극 물질로 응용될 가능성이 있다.

참 고 문 헌

- (1) D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd edition, Pergamon Press, 1988.
- (2) H.H. Skilling, Electrical Engineering Circuits, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1965.
- (3) M.T. Goosey, Plastics for Electronics, 1st edition, Elsevir Applied Science Publishers, London, 1986.
- (4) J.J. Hiasik, A. Hooper, P.T. Oseley, B.C. Tofield, Conduct. Polym., Proc. Workshop pp. 189-98, 1987.
- (5) T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Yoneyama, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 Vol.84, No.5, pp. 1587-92, 1988.
- (6) Ricoh KK (Rico), Patno : J85201244A, 1985.
- (7) T. Sada, K. Saeki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho Patno : J88133050A, 1988.
- (8) T. Sada, K. Saeki, Jpn. Kakai Tokkyo Koho Patno : J88122758A, 1988.
- (9) S. Dong, Z. Sun, Z. Lu, Analyst (London) Vol. 113, No.10, pp. 1525-8, 1988.
- (10) M. Josowicz, J. Janata, K. Ashley, S. Pons, Anal. Chem. Vol. 59, No. 2, pp. 253-8, 1987.
- (11) M. Osowicz, J. Janata, Anal. Chem. Vol. 58, No. 3, pp. 514-17,

1986.

- (12) C.N. Fouds, R.C. Lowe, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 Vol. 82, No.4, pp. 1259–64, 1986.
- (13) C. Nylander, M. Armgarth, I. Lundstroem, Anal. Chem. Symp. Ser. Vol. 17 No. Chem. Sens. pp. 203–7, 1983.
- (14) C. Gabrielli, Technical Report No 004/83, Issue 2, 1984.
- (15) Sir. G. Allen, J.C. Bevington, Comprehensive Polymer Science, Vol.2, 1st edition, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- (16) R.W. Dyson, Specialty Polymers, 1st edition Chapman and Hall, N.Y., 1987.

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.

