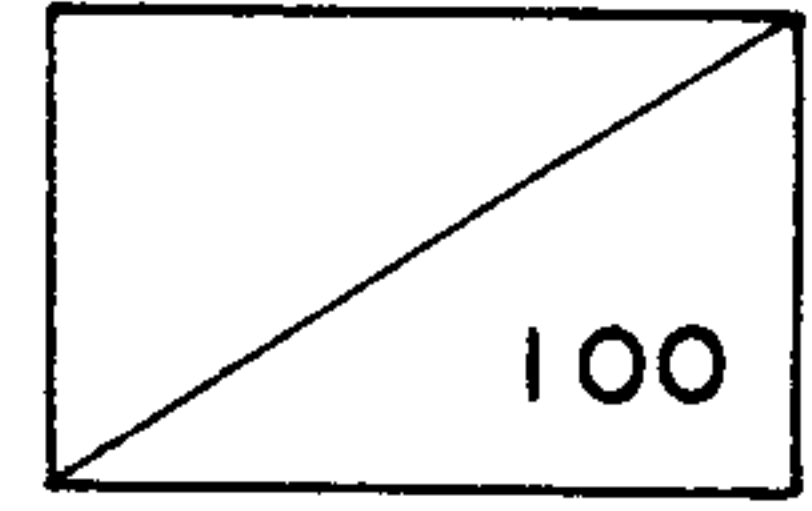


제 1 차 년 도
연 차 보 고 서



자동차 고기능화를 위한 신소재 개발

전자기능 전기전도성 고분자 개발

A Study on Electro Functional Electro-Conducting Polymer

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “자동차 고기능화를 위한 신소재 개발” 사업의 세부과제인 “전자기능 전기전도성 고분자개발” 사업의 보고서로 제출합니다.

1991. 7.

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원 (KIST)

연구기관 : 한국과학기술연구원 (KIST)

총괄책임자 : 김정엽 (KIST, 책임연구원)

연구책임자 : 김정엽 (KIST, 책임연구원)

연구원 : 이희우 (KIST, 선임연구원)

김홍두 (KIST, 선임연구원)

김학길 (KIST, 연구원)

고장면 (KIST, 연구원)

김재경 (KIST, 연구원)

여 백

요 약 문

I. 연구제목

전자기능 전기전도성 고분자 개발

II. 연구의 목적 및 중요성

전기전도성 고분자인 polypyrrole(PPy)은 전기화학적으로 쉽게 제조할 수 있고, 대기중에서 polyacetylene에 비해 안정할 뿐만 아니라 AsF_4 나 할로젠 가스등과 같은 유독한 도판트를 사용하지 않고 전기화학적으로 쉽게 도핑 / 탈도핑할 수 있는 장점이 있어, PPy 필름을 2차 전지의 전극 물질, 광전기화학조, Schottky-diode, 전색화면, 전기화학 스위치, 화학물질 감응기등에 응용하려는 연구가 지난 10년간 활발히 진행되어 왔다. 이러한 응용을 실현하기 위해서는 PPy 필름의 전기화학적 가역성 및 속도론 뿐만 아니라 반복되는 산화 / 환원 과정에서 안정성이 요구되므로 PPy 필름의 최적 합성조건을 찾고, 순환 사이클 동안에 활성이 떨어지는 원인을 규명하여야 한다.

본 연구에서는 우수한 물리적 및 전기화학적 특성을 나타내는 PPy-DS 필름을 sodium dodecylsulfate(NaDS) 수용액 또는 tetrabutylammonium dodecylsulfate(TBADS) 포함한 acetonitrile(AN) 용액에서 제조하여 Schottky-diode, 전색화면, 2차 전지의 전극 물질로 응용하기 위하여 전기화학적 특성과 산화

환원 과정에 있어서 필름내의 이온을 정성적 및 정량적으로 조사함과 아울러, PPy-DS 필름이 활성이 떨어지는 원인을 규명하였다.

Ⅲ. 연구개발의 범위 및 내용

- 1) 전기화학적인 방법에 의해 PPy-DS 필름을 sodium dodecylsulfate(NaDS) 수용액 또는 tetrabutylammonium dodecylsulfate(TBADS) 포함한 acetonitrile(AN) 용액에서 제조한다.
- 2) Cyclic voltammetry(CV) 기법으로 PPy-DS 필름의 두께에 따른 전기화학적 가역성, 속도론 및 반응성을 관찰한다.
- 3) Energy dispersive X-ray spectrometer(EDS) 를 사용하여 산화 / 환원 과정에 있어서 필름내의 이온을 정성적 및 정량적으로 조사한다.

Ⅳ. 연구결과 및 활용에 대한 건의

- 1) PPy-DS 필름을 CV기법에 의해 산화 / 환원 특성을 조사한 결과, 필름의 두께가 증가함에 따라 NaDS/수용액에서의 결과가 TBADS/AN 보다 나은 전기화학적 안정성을 나타내었다.
- 2) PPy-DS 필름의 안정성이 TBADS 계에서 떨어지는 원인을 규명하기 위해 EDS 및 Raman spectroscopy 를 적용하였다. PPy-DS 내의 도판트의 거동과 형태학 및 PPy 자체의 화학

구조를 관찰한 결과, NaDS/수용액에서는 DS 음이온이 빠져 나오지 못하고 대신 Na^+ , K^+ 등의 양이온의 이동도에 의해 반응이 계속되며, 산화 / 환원 반응 후 필름의 형태학이 초기와 거의 변화가 없었다. TBADS/AN 계에서는 DS 음이온이 환원 시간에 따라 필름밖으로 빠져 나오며 필름의 두께도 초기와 비교해 현저히 수축하는 것으로 보아 필름의 물리적 구조가 다시 DS 음이온이 필름속으로 들어가기 어려운 구조로 변화함을 알 수 있었다. 또한, Raman 스펙트럼상에서 C=C 본드의 특성 피크들이 뭉그러짐으로 보아 PPy의 화학구조가 변화하며, TBADS 계에서 안정성이 떨어지는 원인은 PPy 형태학적 변화뿐만 아니라 화학적 변화에도 있음을 알 수 있었다.

- 3) PPy 필름을 전색화면을 비롯한 분자소자로서의 특성을 관찰하기 위해서 전기화학적 산화 / 환원반응과 동시에 UV/VIS 스펙트럼을 관찰한 결과, NaDS/수용액에서 더 가역적이며 안정하고 빠른 응답을 나타내었다.

여 백

S U M M A R Y

I. Research Subject

A study on electro functional electro-conducting polymer

II. Purpose and Importance of Research

Polypyrrole has been widely studied because of its potential uses in electrode materials, photoelectrochemical cell, Schottky-diode formation, electrochromic display, chemical sensor, etc. However, there are still several problems for the practical application of polypyrrole film due to the redox stability as well as electrochemical reversibility and kinetics in the redox process.

The objective of our research is to find the optimum synthesis condition of PPy film, to observe the kinds of dopant ions and their characteristics and to know clearly the cause to be deactivated in the cyclic redox process.

III. Scope and Contents of Research

1. PPy films were electrochemically prepared in sodium dodecylsulfate (NaDS) aqueous solution (NaDS/water system) or tetrabutylammonium dodecylsulfate (TBADS) acetonitrile

solution (TBADS/AN system).

2. The electrochemical reversibility, reactivity and kinetics of PPy films were studied according to the film thickness in the redox process by cyclic voltammetry (CV).
3. The kinds of dopant ions and their mobility in the PPy films were observed in the redox process by energy dispersive X-ray spectrometer (EDS).
4. The electrochromic effects and its kinetics of PPy films were observed by UV/VIS spectrometer.
5. The cause to be deactivated in the cyclic redox process was studied by Raman spectroscopy.

IV. Results of the Study and Recommendation on its Implementation

1. Results

- 1) The electrochemical reversibility, reactivity and kinetics of PPy films in NaDS/water system were superior to those in TBADS/AN system as the its film thickness increased.
- 2) The EDS results showed that the PPy film in NaDS/water system was charge-compensated by cations such as Na^+ , K^+ , etc. However, DS anions in the PPY film were moved out in the TBADS/AS system on the reduction process.
- 3) SEM results showed that morphology of PPy cross-section in NaDS/ water system kept unchangedly, but that in TBADS/

AN was contracted.

- 4) Raman spectra showed that the cause of deactivation in the TBADS/AN solution on the cyclic redox process was due to the chemical structure change of PPy such as x-linking, C = C bond deformation.
- 5) The optimum electrochromic effects and kinetics of PPy films were observed in the NaDS/water system

2. Recommendation

PPy film may be used to electrode materials, photoelectrochemical cell, Schottky-diode formation, electrochromic display, etc.

여 백

Contents

I. Introduction	15
II. Experimental	17
1. PPy film preparation	17
2. Cyclic voltammetry	17
3. Raman Spectroscopy	17
4. UV/VIS Spectroscopy	18
5. SEM/EDS	19
III. Results and Discussion	20
1. Electrochemistry of PPy-DS films	20
2. UV/VIS Spectroscopic study	31
3. Raman Spectroscopy	40
IV. Conclusion	45
References	47

여 백

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 실험	17
제 1 절 PPy-DS 필름의 제조	17
제 2 절 Cyclic voltammetry	17
제 3 절 Raman Spectroscopy	17
제 4 절 UV/VIS Spectroscopy	18
제 5 절 SEM/EDS	19
제 3 장 결과 및 고찰	20
제 1 절 PPy-DS 필름의 전기화학적 특성	20
제 2 절 UV/VIS Spectroscopic study	31
제 3 절 Raman Spectroscopy	40
제 4 장 결 론	45
참고문헌	47

여 백

제 1 장 서 론

전기전도성 고분자인 polypyrrole(PPy)은 전기화학적으로 쉽게 제조할 수 있고, 대기 중에 polyacetylene에 비해 안정할 뿐만 아니라 AsF_4 나 할로젠 가스등과 같은 유독한 도판트를 사용하지 않고 전기화학적으로 쉽게 도핑 / 탈도핑할 수 있는 장점이 있다 (1-10). 이러한 특성을 이용하여 PPy를 2차 전지의 전극 물질, 광전기화학조, Schottky-diode, 전색화면, 전기화학 스위치, 화학물질 감응기등에 응용하려는 연구가 지난 10년간 활발히 진행되어 왔다 (11-20). 이러한 응용을 실현하기 위해서는 PPy 필름의 전기화학적 가역성 및 속도론 뿐만 아니라 반복되는 산화 / 환원 과정에서 안정성이 요구된다 (21). 이러한 특성을 향상시키기 위해서는 PPy 필름의 최적 합성조건을 찾고, 순환 사이클동안에 활성이 떨어지는 원인을 규명하여야 한다.

본 연구에서는 우수한 물리적 및 전기화학적 특성을 나타내는 PPy-DS 필름 (22-24)을 sodium dodecylsulfate(NaDS) 수용액 (NaDS/수용액) 또는 tetrabutylammonium dodecylsulfate (TBADS) 포함한 acetonitrile(AN) 용액에서 (TBADS/AN) 제조하여 Schottky-diode, 전색화면, 2차 전지의 전극 물질로 응용하기 위하여 cyclic voltammetry(CV) 기법으로 PPy-DS 필름의 전기화학적 특성과 산화 / 환원 과정에 있어서 필름내의 이온을 정성적 및 정량적인 관찰을 energy dispersive X-ray spectr-

ometer (EDS) 를 사용하여 조사함과 아울러, PPy-DS 필름이 활성
이 떨어지는 원인을 Raman 및 UV/VIS spectrometer 를 사용
하여 조사하였다.

제 2 장 실 험

제 1 절 PPy-DS 필름의 제조

PPy-DS 필름은 0.36 M pyrrole 과 0.036 M NaDS/수용액 또는 TBADS /AN에서 백금전극 ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$) 을 양극으로 사용하여 2 - 5 mA/cm² 일정한 전류밀도에서 50 mC/cm²- 3,000 mC/cm² 의 전하량으로 제조하였다.

제 2 절 Cyclic Voltammetry(CV)

Function Generator(HB-104, Hukuto Denko Co.)와 Potentiostat/Galvanostat(HA-301, Hukuto Denko Co.)를 사용하였으며, 전위는 4 M KCl 이 포화된 루긴 모세관에 연결된 Ag/AgCl 표준전극이나 Ag선 reference 로 사용하였다.

제 3 절 Raman Spectroscopy

Double Grating Monochromator 로 구성된 Raman spectrometer(Jobin Y von U1000)를 이용하여 Raman spectrum 을 얻었다. excitation light source 로는 spectra physics

의 Ar^+ 이온레이저의 488 nm 를 이용하고 sample 에 조사되는 power 는 대략 50 mW 이하로하여 sample 의 분해를 방지하였다 실제 사용된 시료는 gold coated mirror 를 이용, 전기화학적으로 중합하였으며 이 시료를 직접 Raman 시료로 이용하였다.

제 4 절 UV/VIS Spectrometer

그림 1 과 같은 실험장치를 사용하였으며, UV/VIS spectrometer 는 Oriel monochromator 를 사용하여 reflectance 방법으로 스펙트럼을 얻었다.

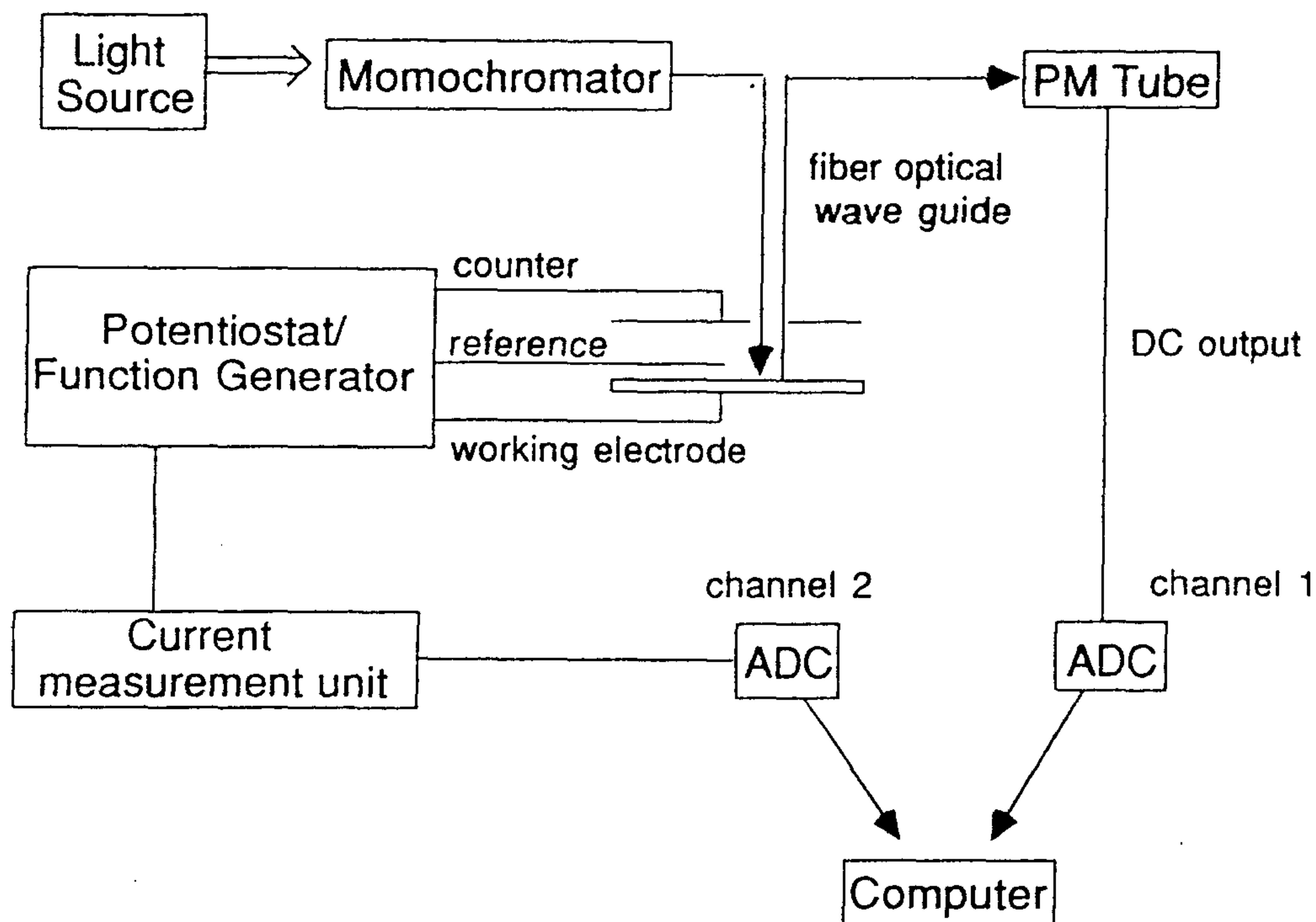


Fig.1. Schematic Diagram of In-situ Electrochemical UV-VIS Experiment

제 5 절 SEM/ EDS

Py-DS 필름의 단면의 구조는 SEM(AIS DS-130 또는 HITACHI S-510)를 사용하였으며, 필름내부에 분포한 황 원소의 분석은 SEM에 부착된 EDS(keveX)를 사용하여 측정하였다. X-선의 피크감도를 높이기 위해 사용한 전자 빔의 가속전압은 25 kV이며, 시료측정 부분의 EDS 스펙트럼과 원소 map은 발생된 X-ray를 50초 동안 측정하여 얻었다. 모든 시료는 분석하기 전에 충전문제를 없애기 위해 금으로 코팅하였다.

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 PPy-DS 필름의 전기화학적 특성

PPy - DS 필름은 전기화학적으로 산화 / 환원되는 특성을 이용하여 가역적으로 에너지를 저장 / 방출할 수 있고, 납이나 카드뮴 등 중금속과 달리 고분자 물질로서 가볍고, 무공해인 장점이 있어 2차 전지의 음극물질로서 응용할 수 있다. 2차 전지의 전극 재료가 되기 위해서는 높은 에너지 밀도, 전기 화학적 가역성 및 안정성이 요구된다 (25- 35). 이러한 조건을 만족하는 PPy 필름은 최적 중합 조건에서 얻을 수 있다. 무기 음이온 또는 계면활성제인 NaDS 와 같은 유기 음이온 전해질의 종류, 용매, 중합 전위 및 전류밀도 등의 중합 변수에 따라 PPy 필름의 전기전도도, 형태학, 기계적 성질 및 전기화학적 특성이 크게 의존하므로 이러한 변수를 최적화하여 원하는 특성의 PPy 필름을 얻을 수 있다 (36-72). 본 연구실에서는 계면 활성제인 NaDS 또는 TBADS 를 전해질로 사용하여 매우 우수한 기계적 특성은 물론 전기화학적 가역성 및 높은 반응성을 보고한 바있다 (22-24). 본절에서는 PPy-DS 필름의 산화 / 환원 반응시 필름의 두께 의존성에 관하여 상세히 관찰하였다. 이러한 특성은 PPy 필름을 2차전지의 전극 물질 뿐아니라 전색화면을 비롯한 전자기능성 소자의 재료로서 응용하는데 대단히 중요하다.

그림 2는 $0.23 \mu\text{m}$ 의 PPy-DS 필름을 TBADS/AN 용액과 NaDS/수용액에서 전기화학적 가역성, 속도론 및 반응성을 관찰하기 위하여 얻은 CV 곡선이다. TBADS/AN 용액에서는 -210 mV 에서 산화피크, -270 mV 에서 환원피크 전류가 매우 날카롭고 거의 대칭적으로 나타나는, 반면 NaDS/수용액에서는 -420 mV 에서 산화피크, -580 mV 에서 산화피크보다 큰 환원피크를 관찰할 수 있다. 따라서, TBADS/AN 용액에서 반응성 및 가역성이 상대적으로 우수함을 알 수 있다. 이미 보고한 바와 같이 이러한 현상은 PPy-DS 필름이 산화/환원 반응이 진행되는 동안 필름의 전기적 중성을 이루기 위하여 필름 안쪽으로 출입하는 이온의 이동도와 용매의 영향으로 설명할 수 있다 (22-24). TBADS/AN 용액에서는 PPy 필름이 유기용매인 AN에서 수용액보다 더 팽윤되고 필름속의 DS 음이온의 지방 부분이 녹아 DS 음이온에 의해 전기적 중성이되면서 반응이 진행되지만, NaDS/수용액에서는 DS 음이온이 필름내에서 얼어 있어 필름 밖으로 빠져나가지 못하고 대신 용액 중의 양이온에 의해 산화/환원 반응이 조절된다. $0.23 \mu\text{m}$ 의 필름 두께에서는 필름내에서 이온의 이동도보다는 필름의 팽윤으로 인한 실제적 산화/환원반응 부위가 TBADS/AN 용액에서 상대적으로 많아 TBADS/AN 용액에서 큰 CV 곡선을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나, 필름의 두께가 증가함에 따라 이온의 이동도가 필름의 산화/환원반응에 큰 영향을 미칠 것이다. 즉, 전극에서 산화/환원 반응은 전극과 고분자 반응물과 전자가 교환되는 전자전이 과정 (electron transfer process)과 필름의 전기적 중성을 이루는 이

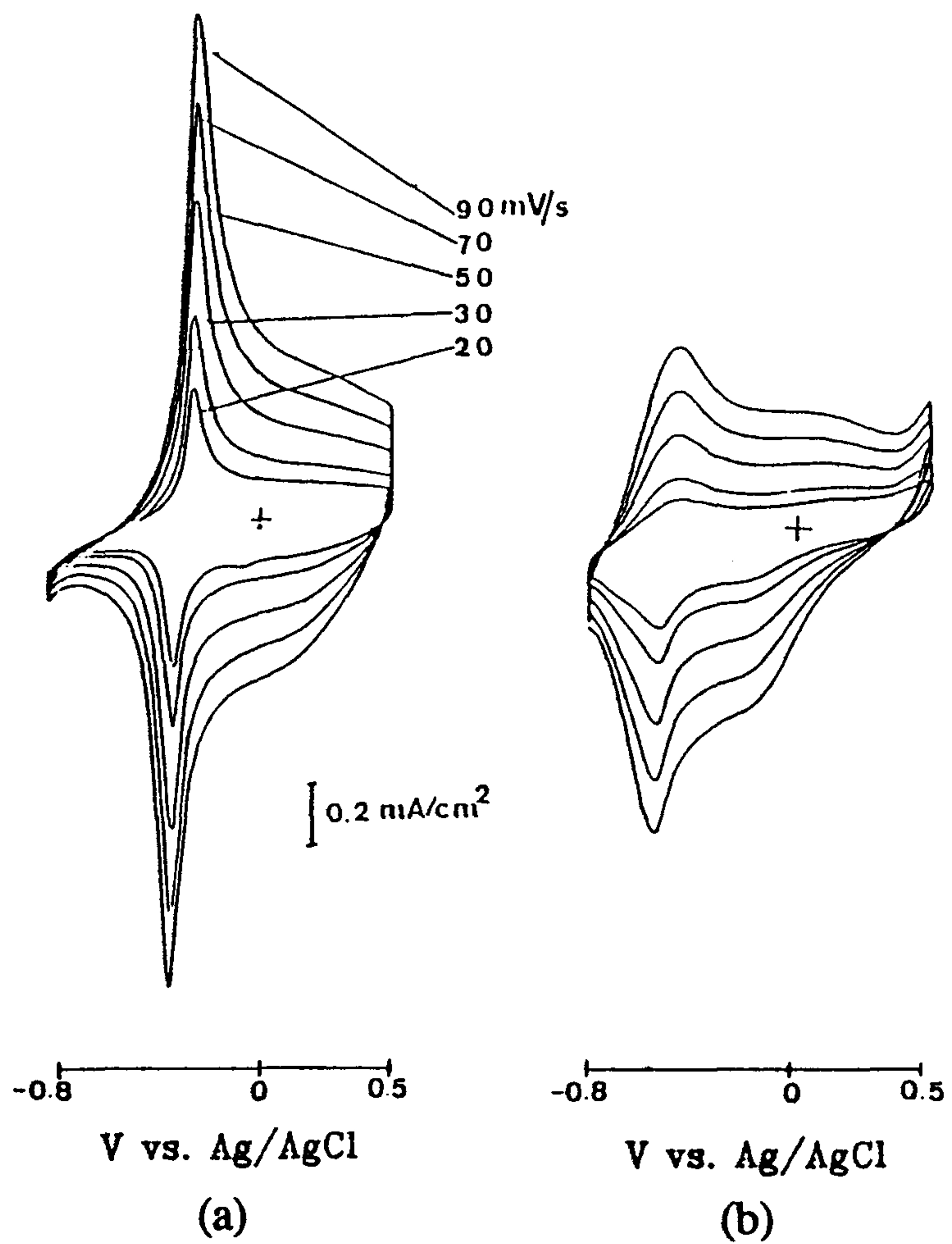


Fig.2. Scan rate dependency of cyclic voltammograms for PPy-DS films in (a) TBADS/AN solution and (b) NaDS/water solution.

온이 PPy 주체의 반응 활성 부위까지의 용액에서 부터의 확산 (diffusion process) 되는 2가지 과정에 의해 결정되는데 0.23 μm 의 박막에서는 이온의 확산보다는 전자 전이과정에 의해 반응이 율속되지만 필름의 두께가 증가함에 따라 이온의 확산에 의해 반응이 율속되게 된다 (24). 따라서, 이온의 이동도에 밀접한 관계가 있는 이온의 크기가 필름의 산화/환원반응에 큰 영향을 미칠 것이다. 그림 3은 다음 식(1),(2)와 같이 정의되는 산화/환원반응의 정도가 전자전이 과정 또는 이온의 확산과정 중에서 어느 단계에 의해 율속되는지의 정도를 나타내는 X를 식(2)의 관계식에 의해 각각의 필름의 두께에서 얻은 CV 곡선에서 산화피크 전류와 주사속도와의 관계를 log-log plot에 의해 구하여 필름의 두께와의 관계를 나타낸 것이다.

$$I_{pa} = kv^x \dots\dots\dots(1)$$

$$X = \log I_{pa} / \log v \dots\dots\dots(2)$$

여기서, I_{pa} 는 산화피크전류 (mA/cm^2)

v 는 주사 속도 ($\text{mV}/\text{sec.}$)

k, X 는 상수이다.

X값이 1이면 산화/환원 반응은 전자전이 과정에 의해 율속되고, 0.5이면 이온의 확산 과정에 의해 반응이 율속된다. TBADS/AN 용액에서 필름의 두께가 1 μm 에서 이값이 0.75 정도로 급격히 감소하지만, NaDS/수용액에서는 4.5 μm 이상에서도 거의 1에 근접하고 있다. 이러한 현상은 NaDS/수용액에서 Na 양이온의 이동

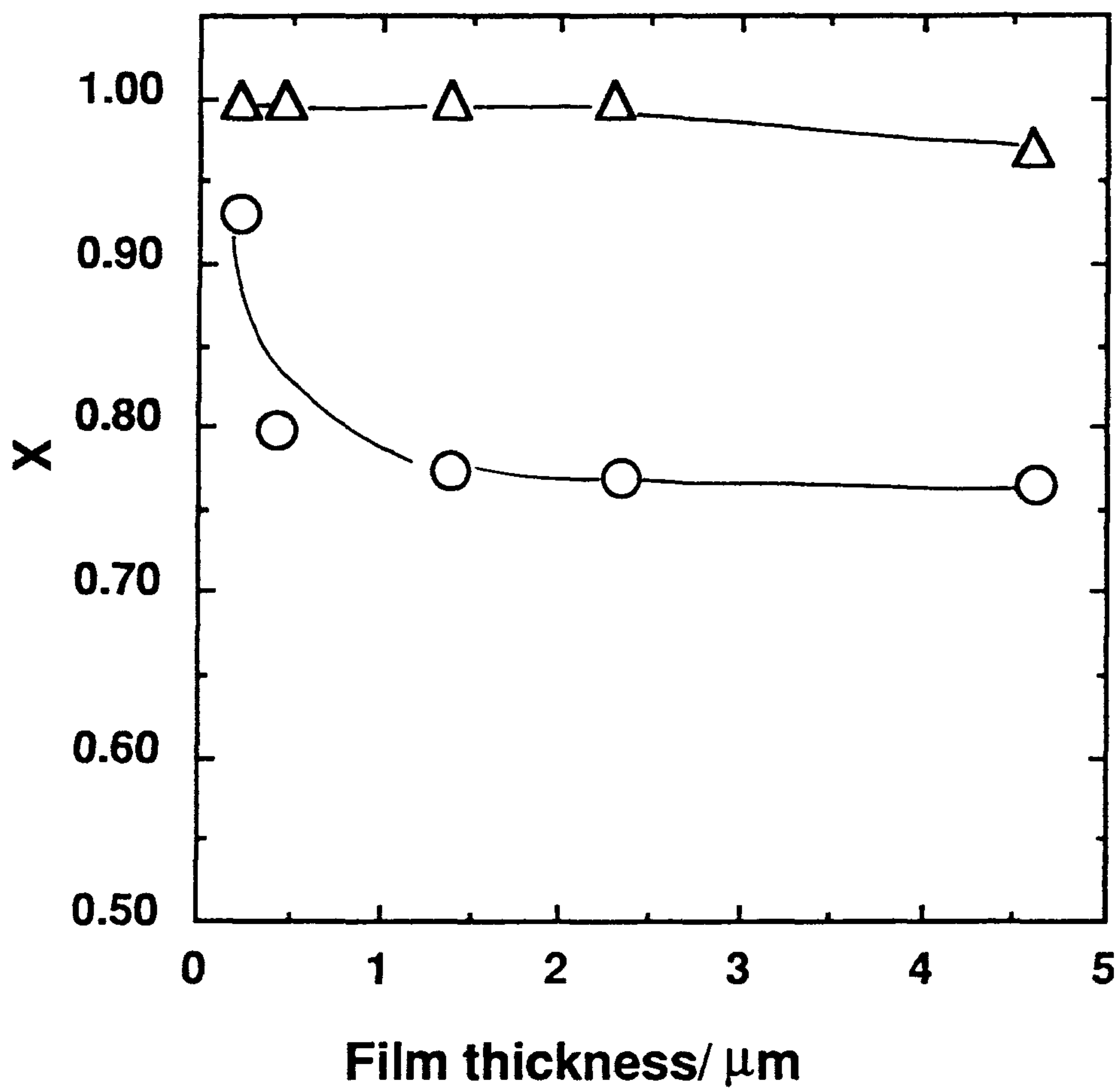


Fig.3. Relationship between X and thickness of PPy films on redox reaction in aqueous NaDS solution (Δ) and TBADS/AN solution (o)

도가 TBADS/AN 용액에서 DS 음이온의 이동도보다 상대적으로 크기 때문이다. 따라서, 그림 4에 나타낸 약 $4.5 \mu\text{m}$ 의 필름에서는 $0.23 \mu\text{m}$ 의 필름에서의 CV와 달리 NaDS/수용액에서 산화/환원 피크가 더 날카롭고 산화/환원 전위 차가 더 작은 것으로 보아 상대적으로 더 가역적임을 알 수 있다. 그러므로, PPy-DS 필름의 산화환원 반응의 가역성, 속도론 및 반응성은 용매와 이온의 크기 뿐만 아니라 필름의 두께에 크게 의존함을 알 수 있다.

그림 5는 PPy-DS 필름이 반복되는 산화/환원 반응에 대한 안정성과 PPy 필름이 활성이 떨어지는 원인을 규명하기 위하여 TBADS/AN 용액과 NaDS/수용액에서 얻은 CV 곡선이다. TBADS/AN 용액에서는 초기 사이클에서는 피크의 모양이 상대적으로 크지만 사이클이 진행됨에 따라 급격히 활성이 감소하여 약 300 사이클에서 활성이 완전히 감소한다. 그러나, NaDS/수용액에서는 매우 안정하여 3,400사이클에서도 초기 활성의 70% 이상 유지한다. 따라서, NaDS/수용액에서 PPy-DS 필름의 산화/환원반응의 활성이 더 안정함을 알 수 있다. 그런데, 지금까지 PPy-DS 필름의 산화/환원반응의 속도론 및 가역성 등에 관한 연구는 많이 진행되어 왔으나 (36-40), 활성이 감소하는 원인에 대해서는 알려진 것이 거의 없다. 그림 6은 TBADS/AN 용액에서 활성이 감소하는 원인이 필름 내의 무게비로 30 - 40% 이상 차지하는 DS 음이온이 필름 밖으로 빠져 나옴으로 인하여 PPy 사슬 층구조의 배열 또는 PPy 층간 거리의 변화등에 의한 형태학에 있는지를 알기위하여 PPy-DS 필름의 단면을 전자 현미경 및 EDS로 DS 음이온의 황 원소를 조

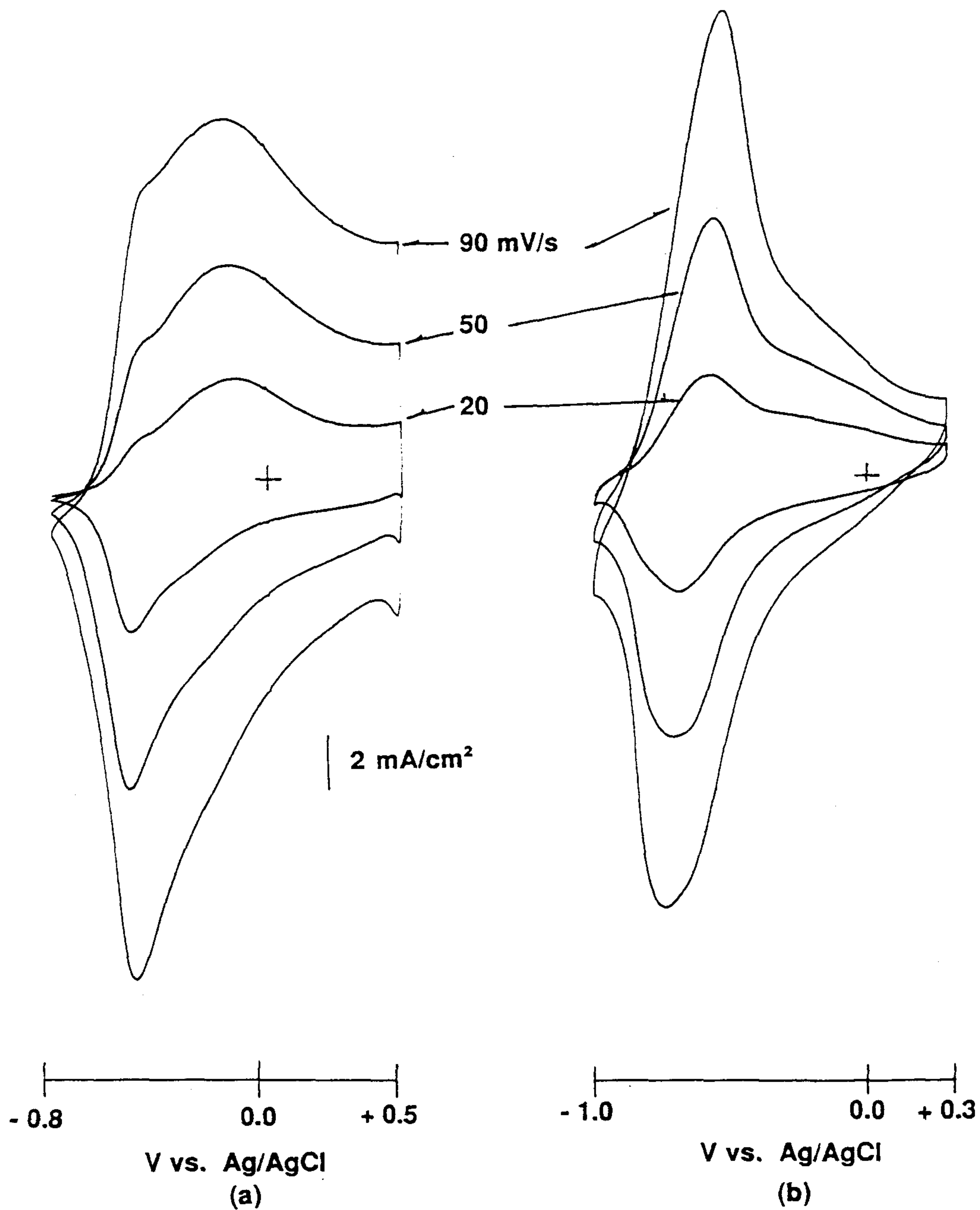


Fig.4. Cyclic voltammograms of PPy-DS films in TBADS/AN solution (a) and aqueous NaDS solution (b). PPy-DS films were prepared with 1.0 C/cm².

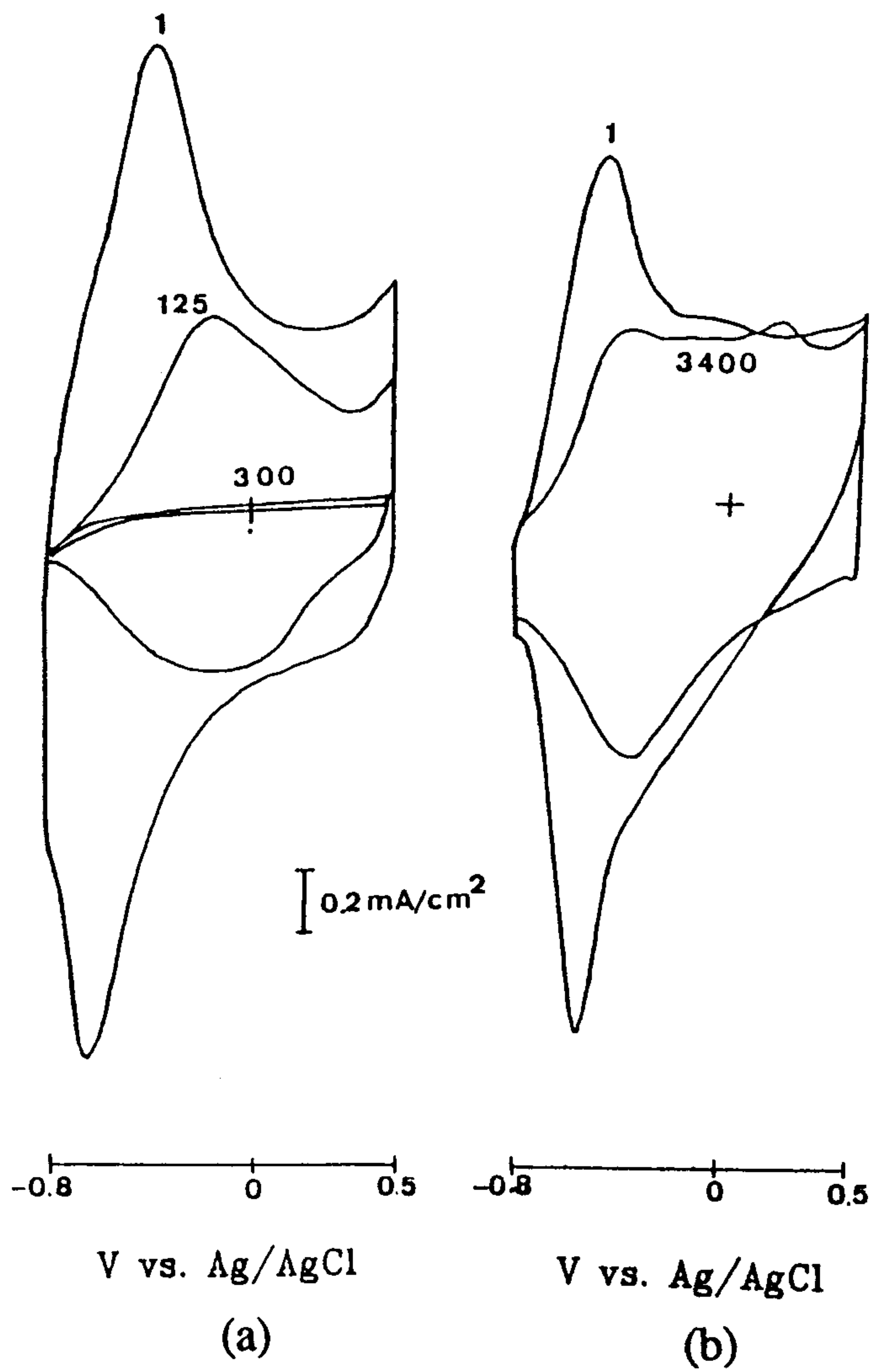


Fig.5. Electrochemical stability of PPY-DS films in (a) TBADS/AN solution and (b) NaDS/water solution.

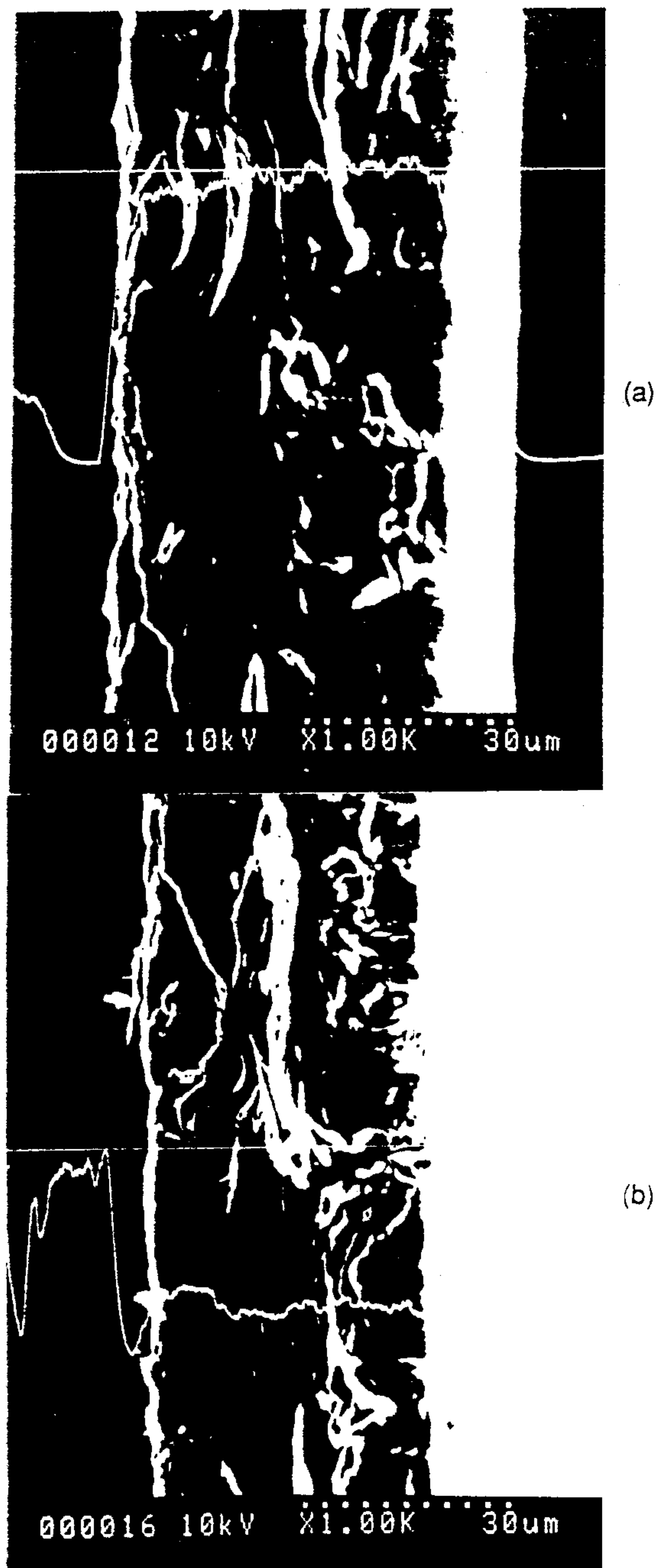


Fig.6. SEM micrographs of polypyrrole reduced in 0.036 M TBADS/AN solution. for (a): 15 Min and (b): 24.5 hr

사한 것이다. 약 -0.8 V 에서 15분간 환원된 경우인 그림 6- (a)에 비해 24.5 시간 환원시킨 경우 그림 6 - (b)에서는 황의 농도가 현저히 감소한 것을 관찰할 수 있다. 또한, DS 음이온이 필름 밖으로 빠져 나옴으로 인하여 필름의 두께도 약 30% 수축하였다. 이러한 두께 감소가 산화/환원반응 과정에서 DS 음이온이 필름 안밖으로 가역적 확산이 어렵게 하는 원인으로 작용하는 것처럼 보인다. 따라서, PPy-DS 필름은 전기적 중성을 이루지 못하여, 즉 물리적 형태학의 변화로 인하여 산화/환원 활성도는 감소하는 것으로 추론할 수 있다.

그림 7는 TBADS/AN 용액에서 환원 시간에 따라 DS음이온이 필름 밖으로 빠져 나오는 것을 정량적으로 관찰하기 위하여 환원된 필름의 단면에서의 황 분포도이다. 환원시간에 따라 DS음이온이 빠져 나오며 약 24시간에서는 초기 양의 90%이상 빠져나오며 두께가 30%이상 감소한 것을 알 수 있다. 그러나, 그림 8에 나타낸 NaDS/수용액에서는 DS 음이온이 전혀 빠져 나오지 못할 뿐 아니라 필름의 두께 및 형태학도 초기 상태에서 변화하지 않고 유지 된다. 더구나, 그림 9에 나타낸 바와 같이 필름의 전기적 중성을 유지하기 위하여 용액속의 K^+ 이온이 시간에 따라 필름 표면 외부로부터 내부로 서서히 확산되어 들어오는 것을 알 수 있다. 따라서, NaDS/수용액에서는 필름의 전기적 중성이 양이온에 의해 됨을 알 수 있다. 이러한 현상으로 인하여 필름의 물리적 구조가 변하지 않아 NaDS/수용액에서 산화/환원 활성이 떨어지지 않고 오래 동안 유지되게 하는 것으로 생각된다.

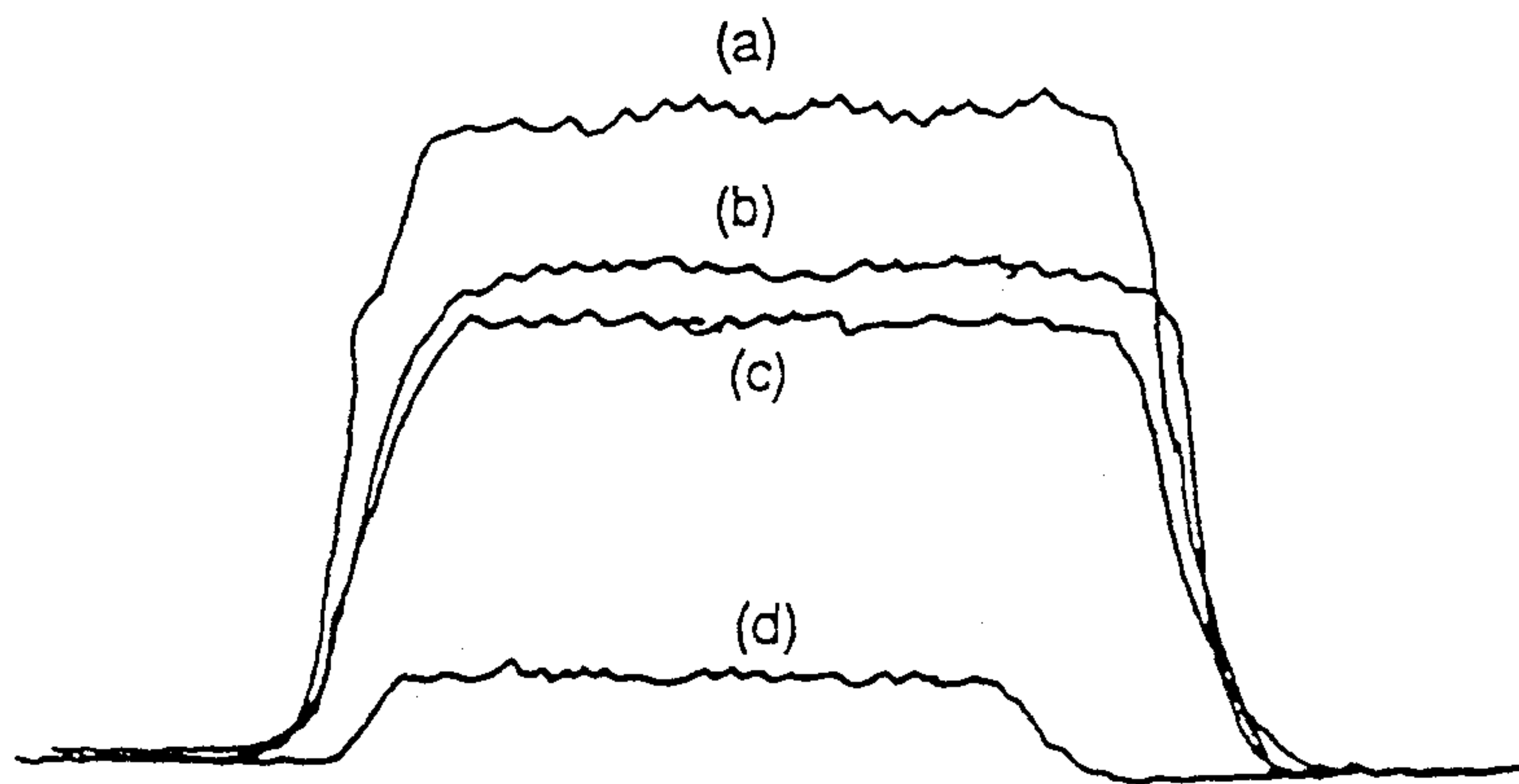


Fig.7. Sulfur line profiles of polypyrrole reduced in 0.036M TBADS/AN solution for (a) 15 min, (b) 60 min, (c) 2 hr, and (d) 24.5 hr

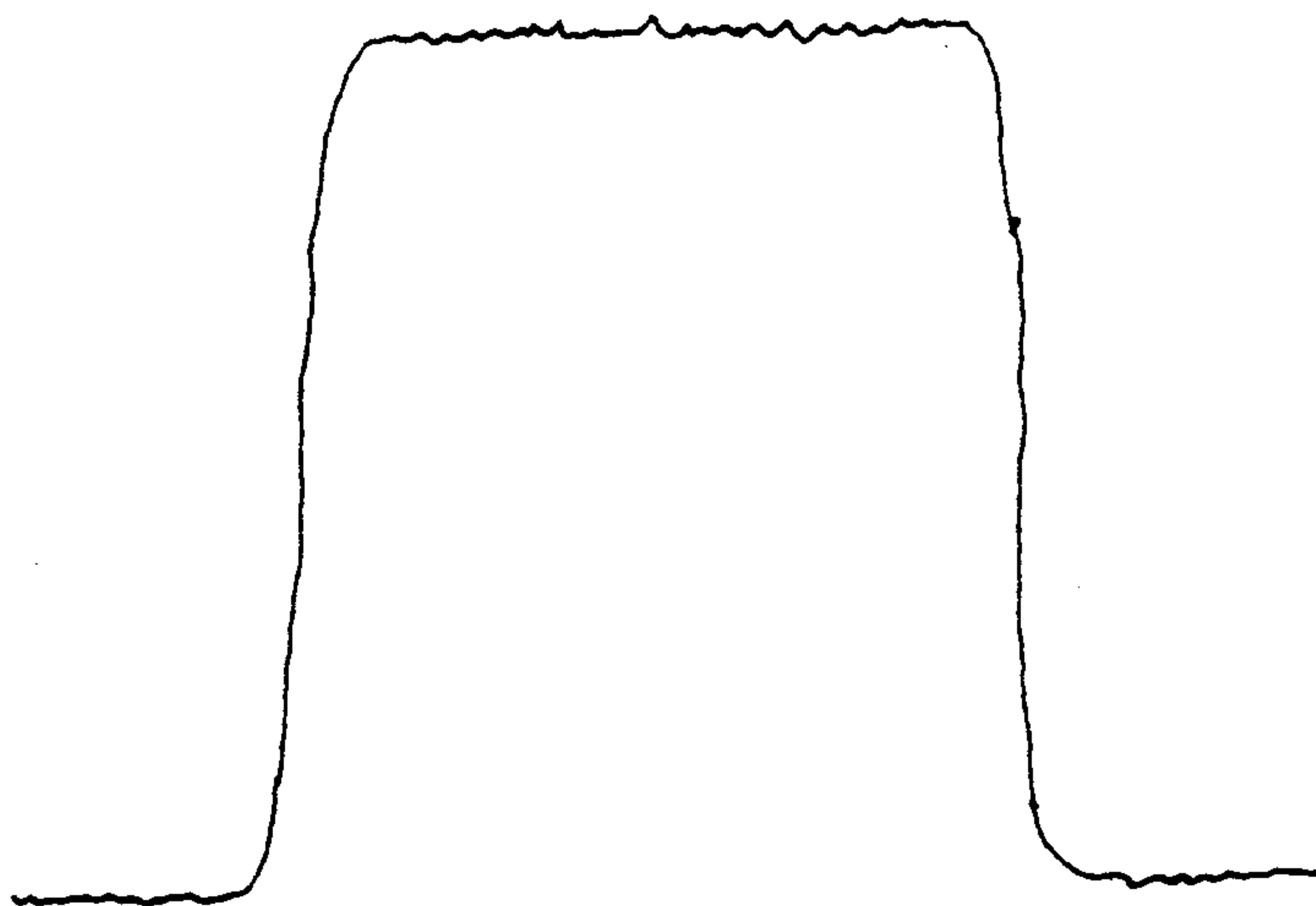


Fig.8. Sulfur line profiles of polypyrrole reduced in 0.036M $\text{KClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solution for 15 min, 60 min, 2 hr, and 24.5 hr.

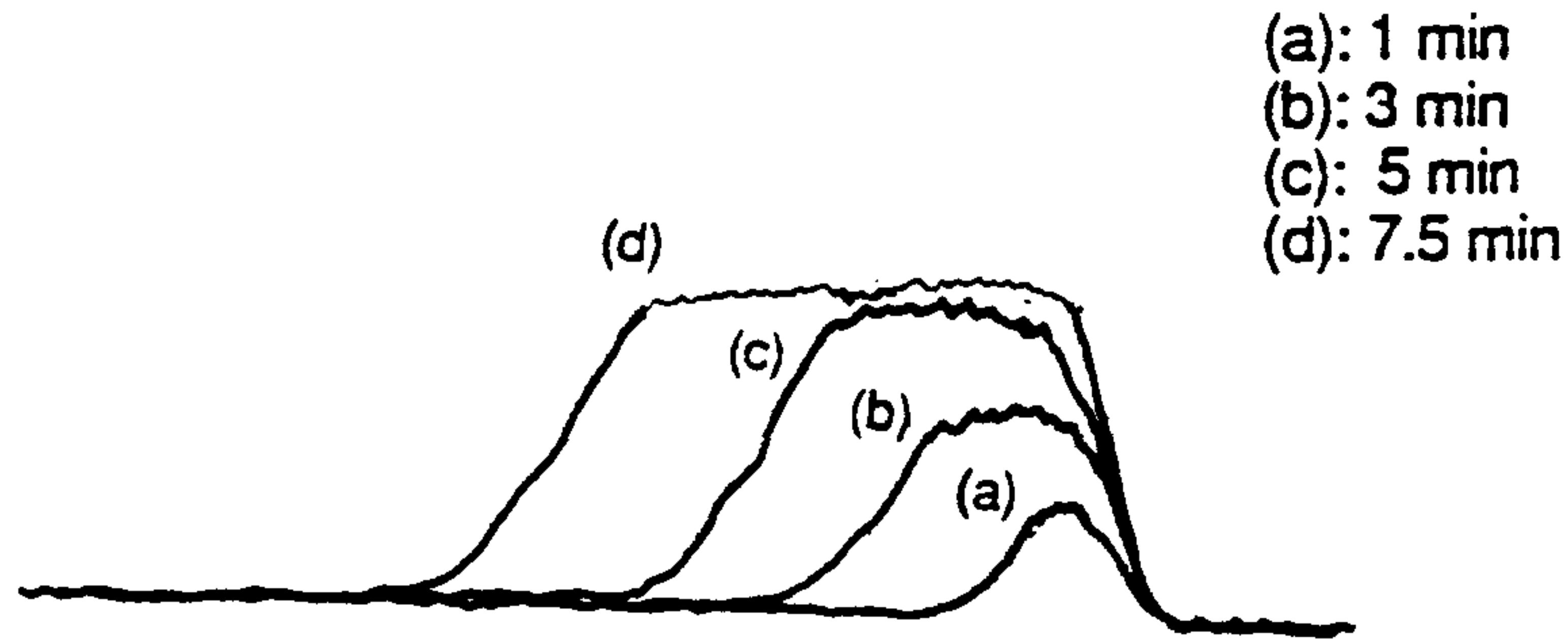


Fig.9. K line profile of polypyrrole reduced in 0.036 M KClO_4 /water solution.

제 2 절 UV/VIS Spectroscopic study

그림 10 은 PPy-DS 필름을 NaDS/수용액에서 환원 상태인 - 0.8 V에서 산화 상태인 + 0.1 V까지 인가전위를 변화시키면서 얻은 UV/VIS 스펙트럼이다. 모든 스펙트럼이 450 nm에서 강한 빛의 흡수피크는 가전자대 (valence band)에서 second bipolaron 준위로 전이되면서 생긴 것이며, 산화상태로 갈수록 650 nm 근처에서의 피크가 증가하면서 금속밴드의 광흡수 거동을 나타낸다.

그림 11 은 NaDS/수용액에서 환원된 PPy-DS 필름의 안정성을 조사하기 위하여 -0.8 V에서 환원시킨 후 파워를 끈후 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 관찰한 것이다. 1 min 이 지나면 650 nm 부근에서 광의 흡수가 증가하며 15 min 이 지나면 거의 산화된 PPy-DS 필름과 같은 스펙트럼의 모양을 나타낸다. 따라서, 환원된 PPy-DS 필름은 산소 및 대기에 매우 불안정함을 알 수 있다.

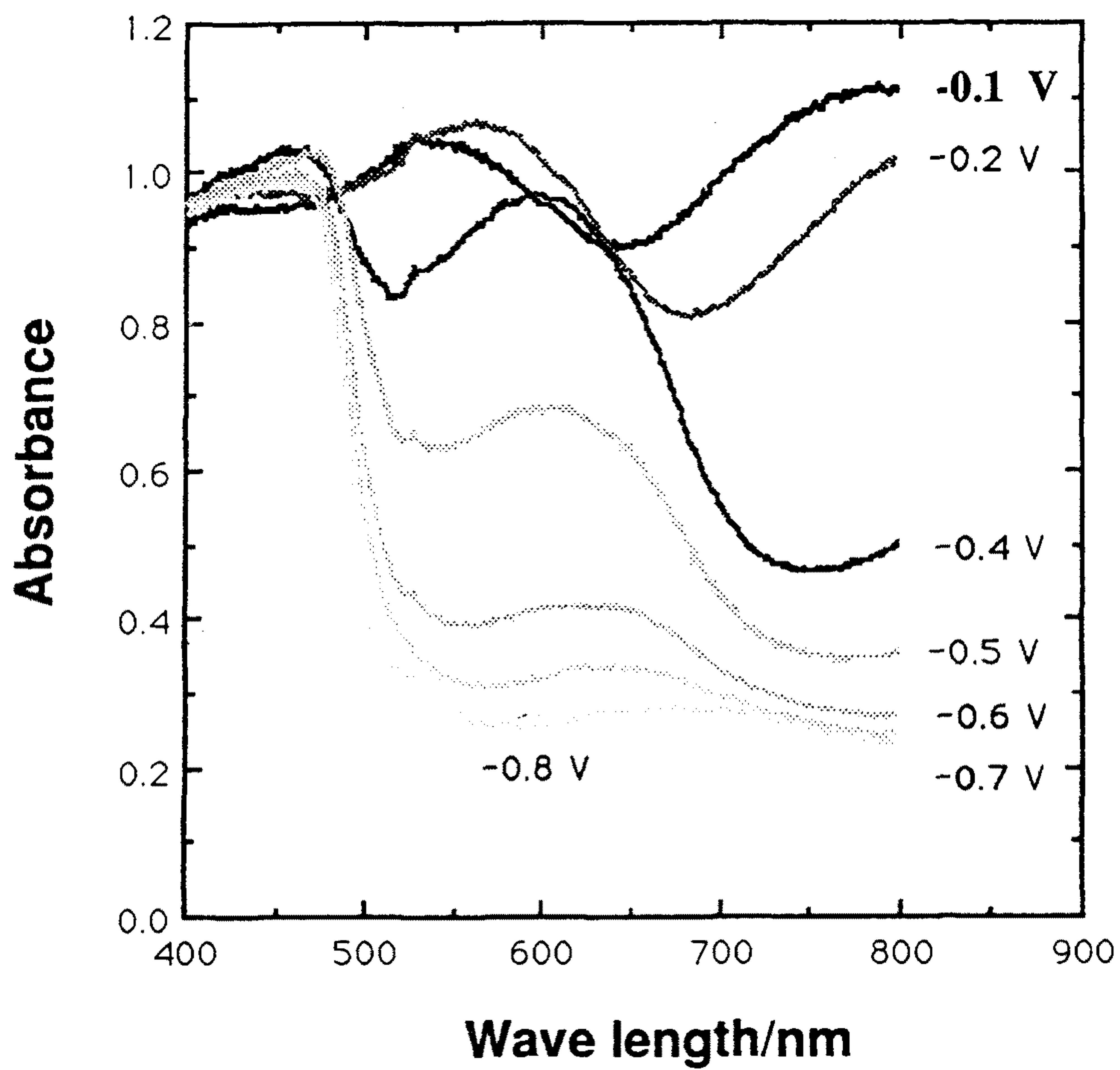


Fig.10. UV/VIS spectra of the PPy-DS films. Electrochemical experiments were carried out in 0.1 M aqueous NaDS solution.

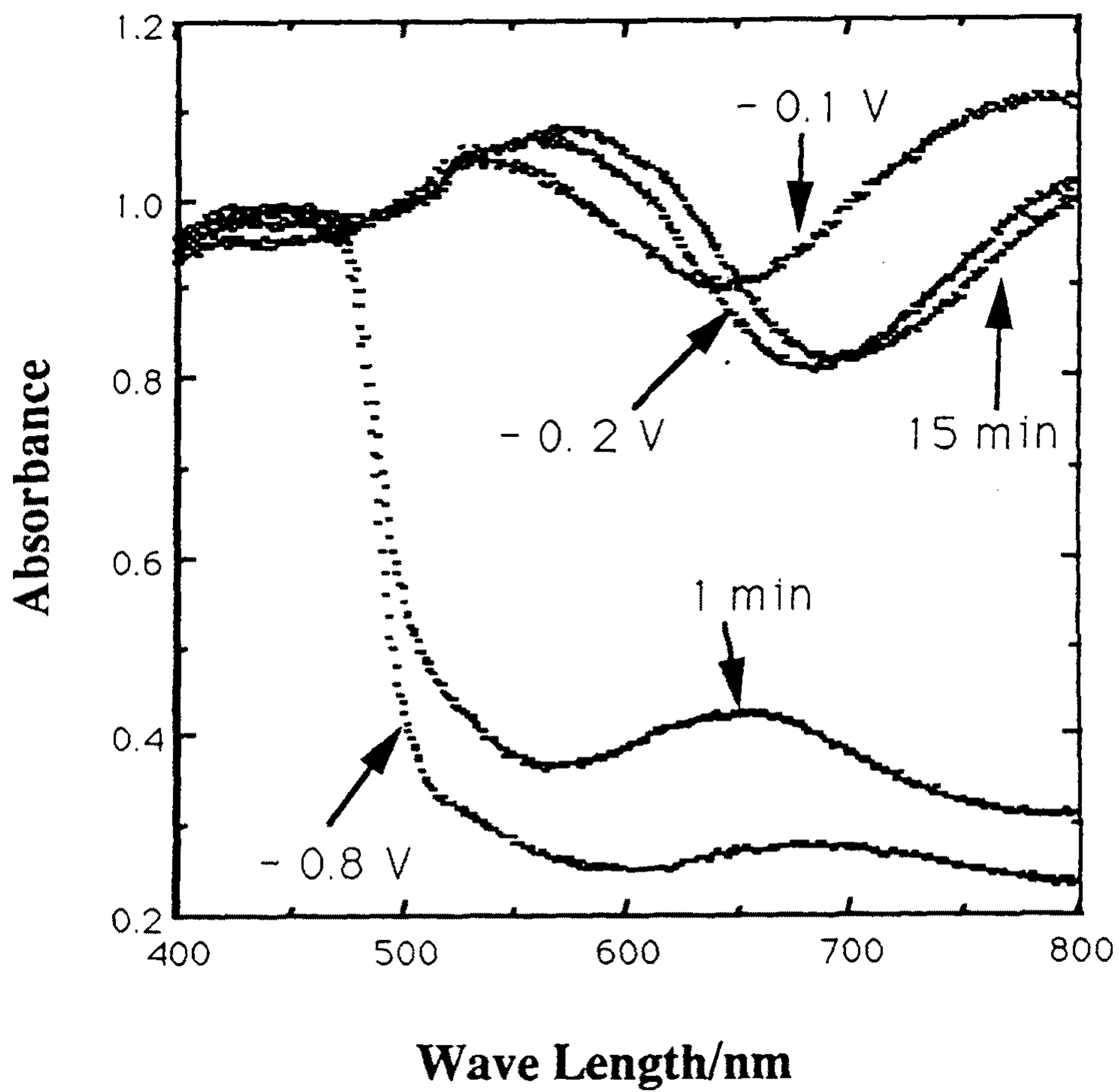


Fig.11. UV/VIS spectra changes of PPy-DS films reduced at -0.8 V Ag/AgCl ref. electrode.

그림 12은 NaDS/수용액에서 PPy-DS 필름이 560 nm 에서 -0.8 V에서 +0.5 V까지 주사할 경우 산화 / 환원반응 과정에서 electrochromic 효과에 따른 reflectance 곡선의 변화를 관찰한 것이다. 20 mV/s 로 얻은 곡선에서 -420 mV와 약 0 V 근처에서 두개의 기울기로 곡선이 변하는 것을 관찰할 수 있다. -420 mV 에서 기울기의 변화는 환원된 PPy-DS 필름내에 들어온 Na⁺ 양이온이 필름 밖으로 빠져 나가면서 PPy-DS 필름이 산화되기 때문이며, 0 V 근처에서는 필름의 표면이 DS 음이온에 의해 더 필름이 산화되기 때문임을 의미한다. 환원과정에서는 산화피크 전위에 대응한 환원피크 전위를 -650 mV 와 -100 mV 에서 볼 수 있다. 이러한 현상은 CV곡선과 일치한다. 주사속도가 증가함에 따라 곡선의 폭이 커짐으로 보아 히스테리시스가 증가함을 알 수 있다.

그림 13은 NaDS/수용액에서 PPy-DS 필름이 산화 / 환원되는 과정에 있어서 전자전이와 전자전이로 인한 PPy 고분자 주쇄의 광변화에 관한 현상을 자세히 관찰하기 위하여 전위를 -0.8 V에서 +0.5 V까지 단계함수로 인가한 후 720 nm 에서 광의 변화와 전류의 변화를 측정하는 것이다. 전류의 변화는 매우 급격하게 산화 / 환원되는 대표적인 chronoamperogram 을 보여주고 있으나, 광의 변화는 이와 달리 산화될 때에는 완만하게 광도가 떨어지지만 환원될 때에는 매우 급격히 정상상태에 이르므로 산화 / 환원과정의 속도론이 다를 수 있다. 산화 과정과 환원과정의 광변화 속도가 다를 수 있다. 그림 13에서 볼 수 있다. 그림 14에서 구한 시간상수 (time constant) 와 확산계수를 표 1에 나타내었다. 시간 상수는

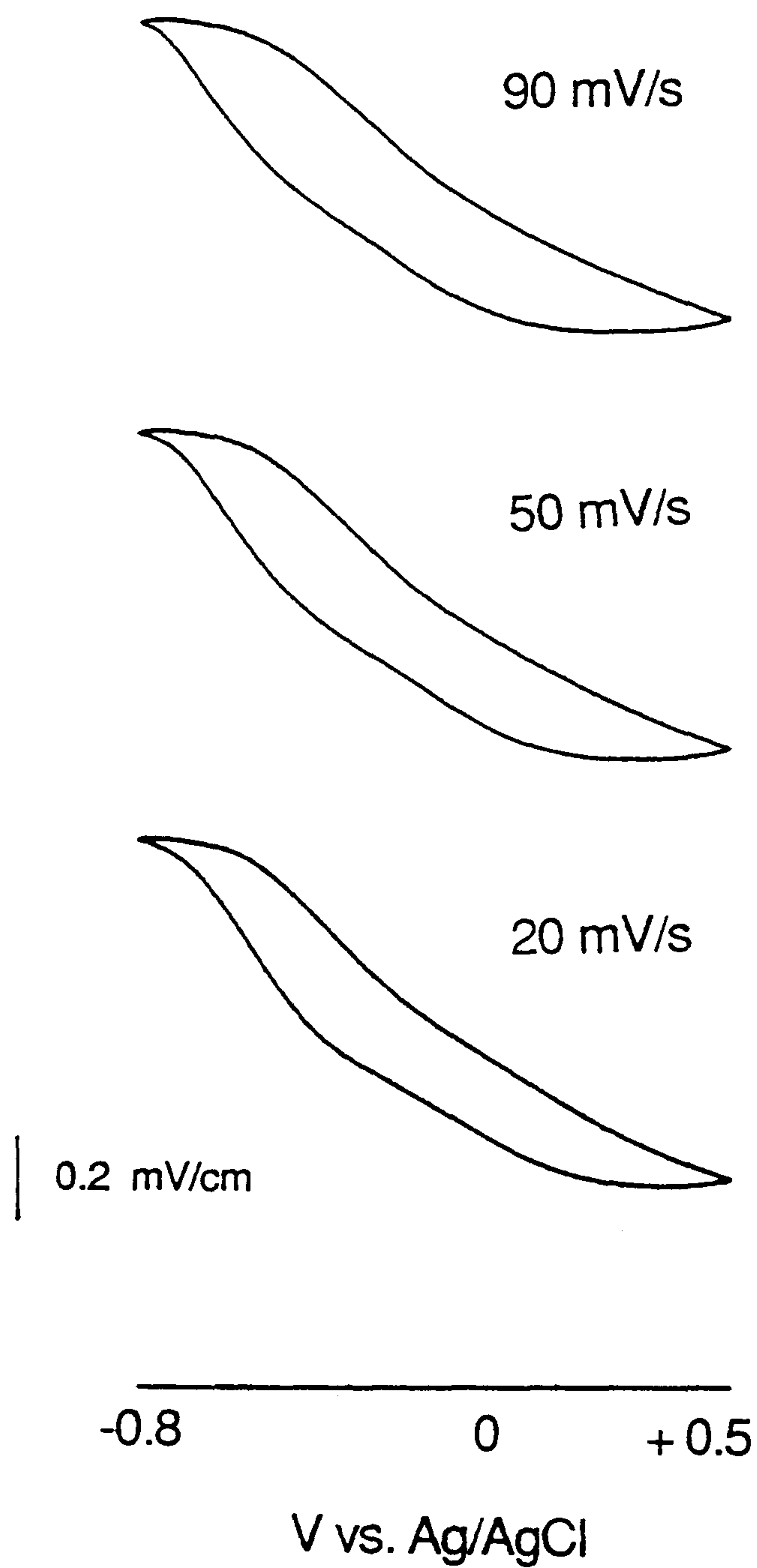


Fig.12. Scan rate dependency of reflectance curves at 560 nm for PPy-DS film in 0.1 M aqueous NaDS solution.

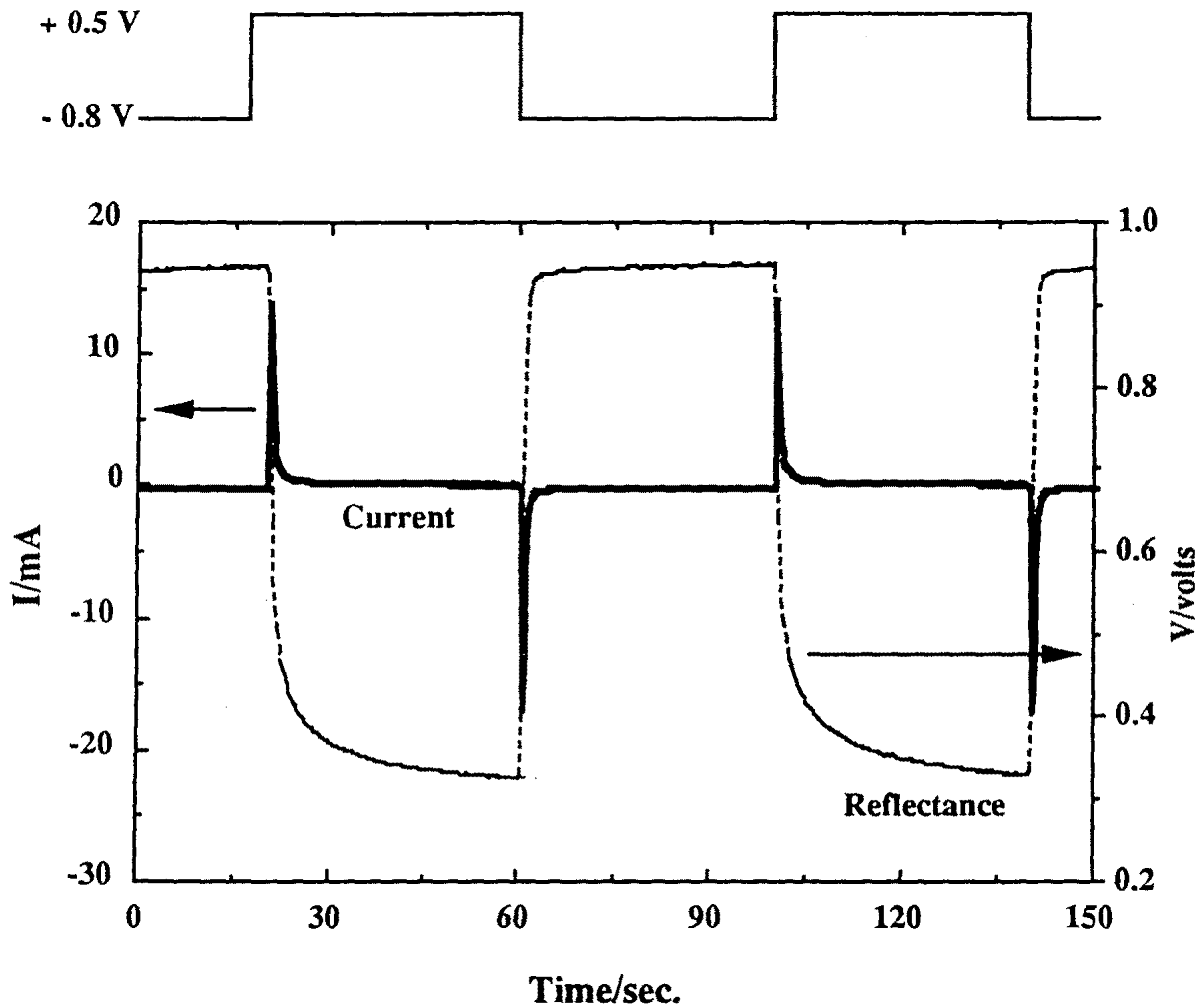


Fig.13. Current and 720 nm reflectance change of PPy-DS film due to the potential pulses from -0.8 V to +0.5 V vs. Ag/AgCl in 0.1 M aqueous NaDS solution.

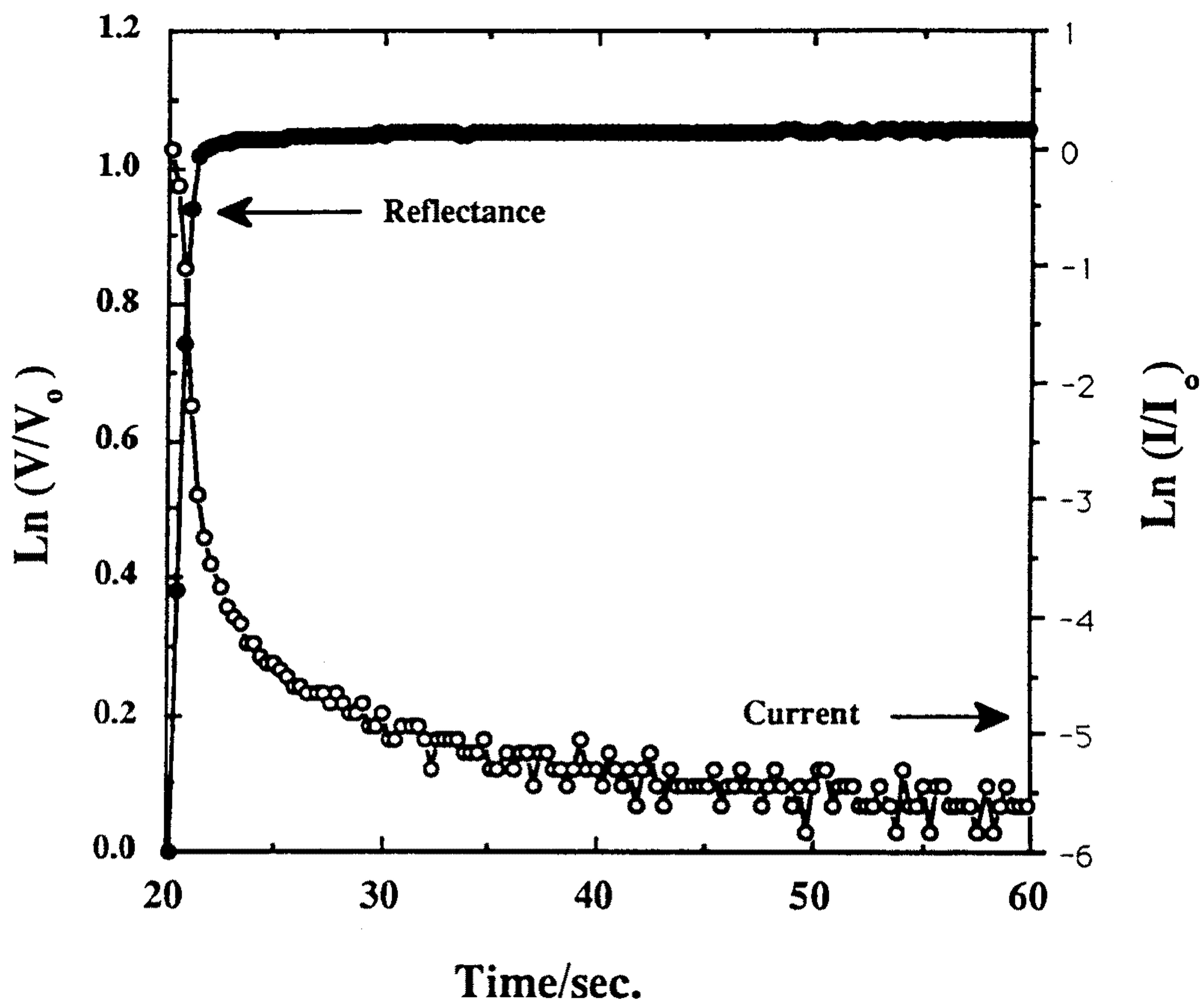


Fig.14. The plots of current and reflectance vs. time for polypyrrole-DS films in the reduction process

Table.1 The relaxation time of PPy-DS films in NaDS/water solution

	Oxidation/sec.	Reduction/sec.
CAs	0.52	0.36
Reflectance	1.88	1.00
Diffusion coefficient (cm / sec.)	1.03×10^{-10}	1.53×10^{-10}

산화과정보다 환원 과정에서 더 작고, 확산계수는 환원과정이 더 크다. 이러한 결과는 이온의 이동도에 의해 설명될 수 있다. Na⁺ 이온은 PPy-DS 필름이 환원상태에서는 수용액에서 잘 해리되어 있다가 쉽게 필름 안으로 확산되어 들어 오지만, 필름안에서는 PPy의 dielectric 상수가 수용액보다 작으므로 DS 음이온과 전기적 인력이 커 Na⁺ 이온이 빠져나가기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 또한 전위를 반복적으로 가함에 따라 파형은 모두 처음의 상태로 재현되므로 산화/환원 반응이 안정함을 알 수 있다. 그러나, 그림 15의 TBADS/AN 용액에서는 전류의 변화와 달리 광의 강도는 매우 급격히 감소하며 재현성이 없다. 이러한 현상은 CV 실험결과 안정성이 급격히 떨어지는 현상과 일치한다. 따라서, 산화/환원 반응은 TBADS/AN 용액에 보다 NaDS/수용액에서 더 안정

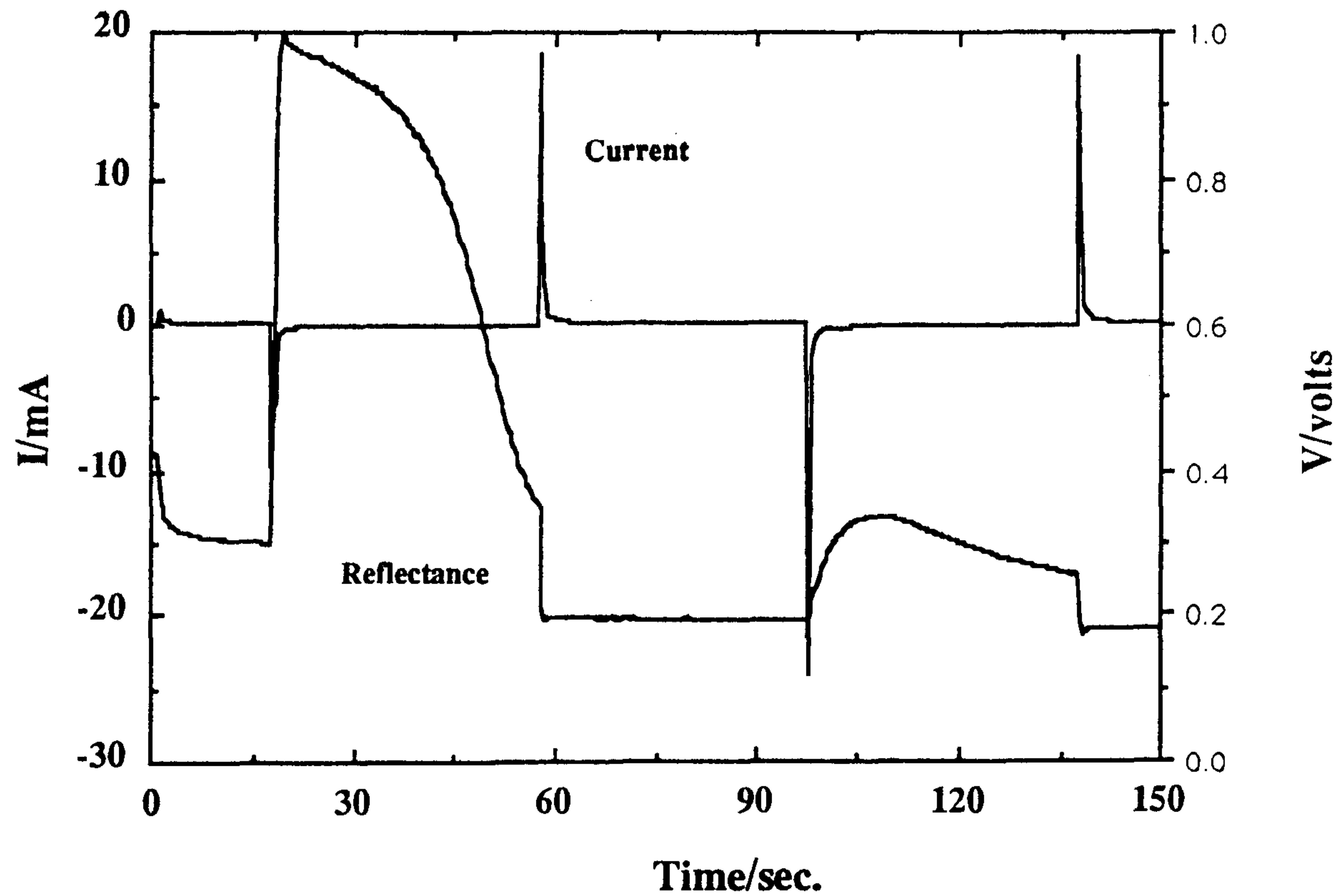


Fig.15. Current and 720 nm reflectance change of PPy-DS film due to the potential pulses from -0.8 V to +0.5 V vs. Ag/AgCl in 0.1 M TBADS/AN solution.

함을 알 수 있다. 이러한 결과는 PPy-DS 필름을 전색화면 (electrochromic display) 등의 응용에 매우 중요하다.

제 3 절 Raman Spectroscopy

전기전도성 고분자에 있어서 soliton, polaron 및 bipolaron 과 같은 PPy 사슬의 결점과 산화 / 환원 피크전위, 필름의 전기적 중성을 이루는 이온의 이동 기구 (mechanism) 등을 조사하기 위한 도구로 사용되어져 왔다 (72-73). Hester 등은 PPy 고분자의 $\alpha - \alpha$ 탄소 또는 $\alpha - \beta$ 에 의해 연결된 aromatic 또는 quinonide 형의 구조를 보고한바 있으며 (72), Choi 등은 산화 / 환원과정에 있어서 이온의 거동을 조사한 바있다 (73).

본절에서는 Raman spectroscopy 를 사용하여 NaDS/수용액 또는 TBADS/AN 용액에 PPy-DS 필름의 안정성 및 열화되는 과정을 조사하였다. 그림 16 은 NaDS/수용액 또는 TBADS/AN 용액에서 합성한 PPy-DS 필름의 Raman 스펙트럼이다. Hester 등이 얻은 스펙트럼보다 더 선명한 피크를 관찰할 수 있다 (72). 약 1558 cm^{-1} 에서의 C=C 본드에 의한, 1440 cm^{-1} 에서의 C-N에 의한, 약 1300^{-1} 에서의 C-C에 의한 stretching vibration 피크를 관찰할 수 있으며, 또한 약 1200 cm^{-1} 에서 C-H의 in-plane deformation 의한 피크를, 약 1050 cm^{-1} 에서의 ring breathing 에 의한 피크를, 약 1950 cm^{-1} 에서의 C-H의 out-plane deformation 피크를 관찰할 수 있다. 두 그림의 피크의 모양은 서로 비슷한데 이러한

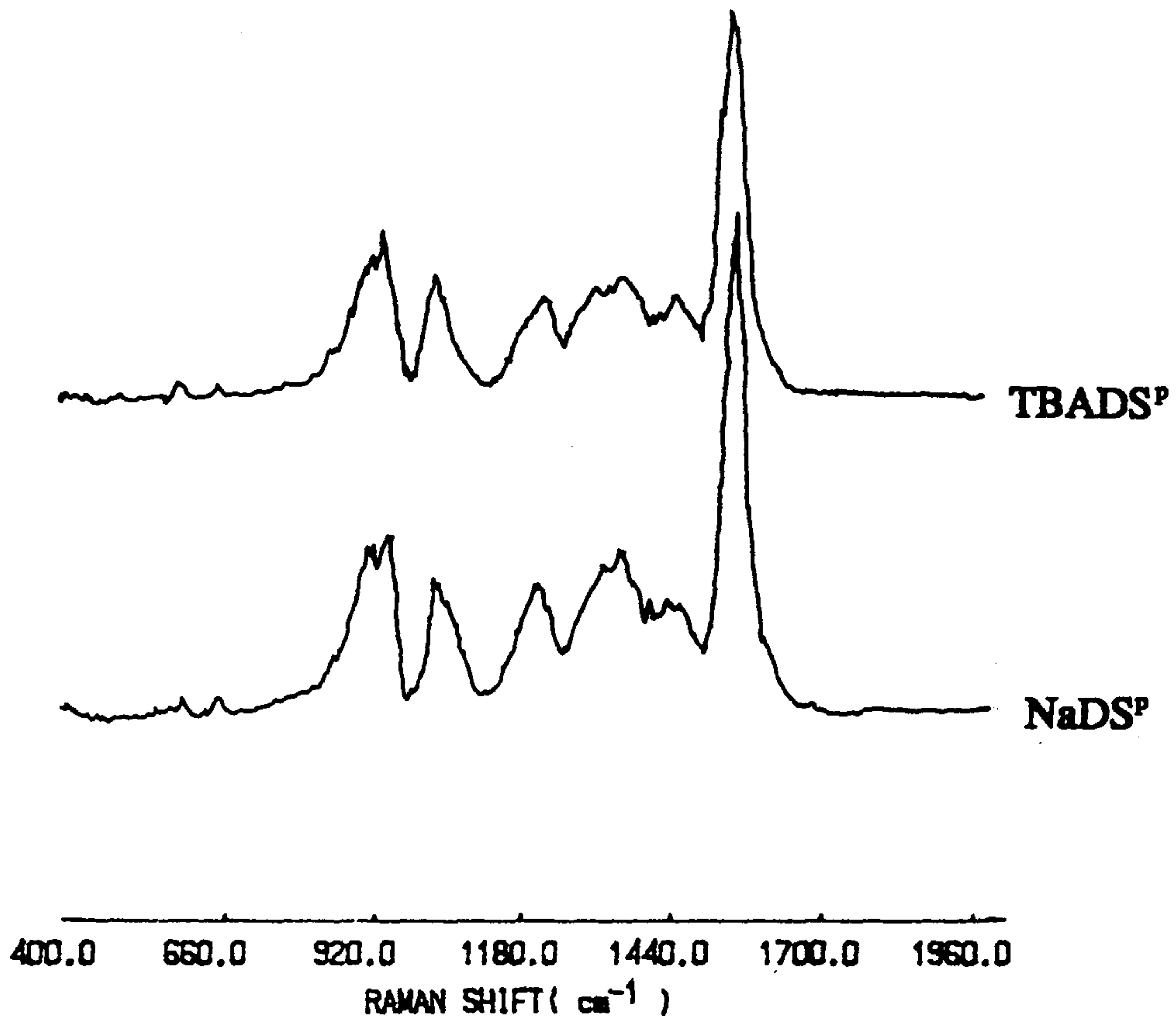


Fig.16. Raman spectra of PPY-DS films prepared in aqueous NaDS solution and TBADS/AN solution on gold electrode

경향은 PPy 에 모두 DS 음이온이 도핑되어 있는 것을 생각하면 쉽게 이해 된다.

그림 17 는 NaDS/ 수용액에서 각각의 전위에 따른 PPy 구조의 안정성을 관찰한 것이다. 처음 산화상태로 얻은 필름의 스펙트럼과 이 필름을 환원시킨 후 다시 산화시킨 +0.5 V까지의 스펙트럼의 모양은 거의 유사하므로 이 전위 영역에서는 PPy 구조가

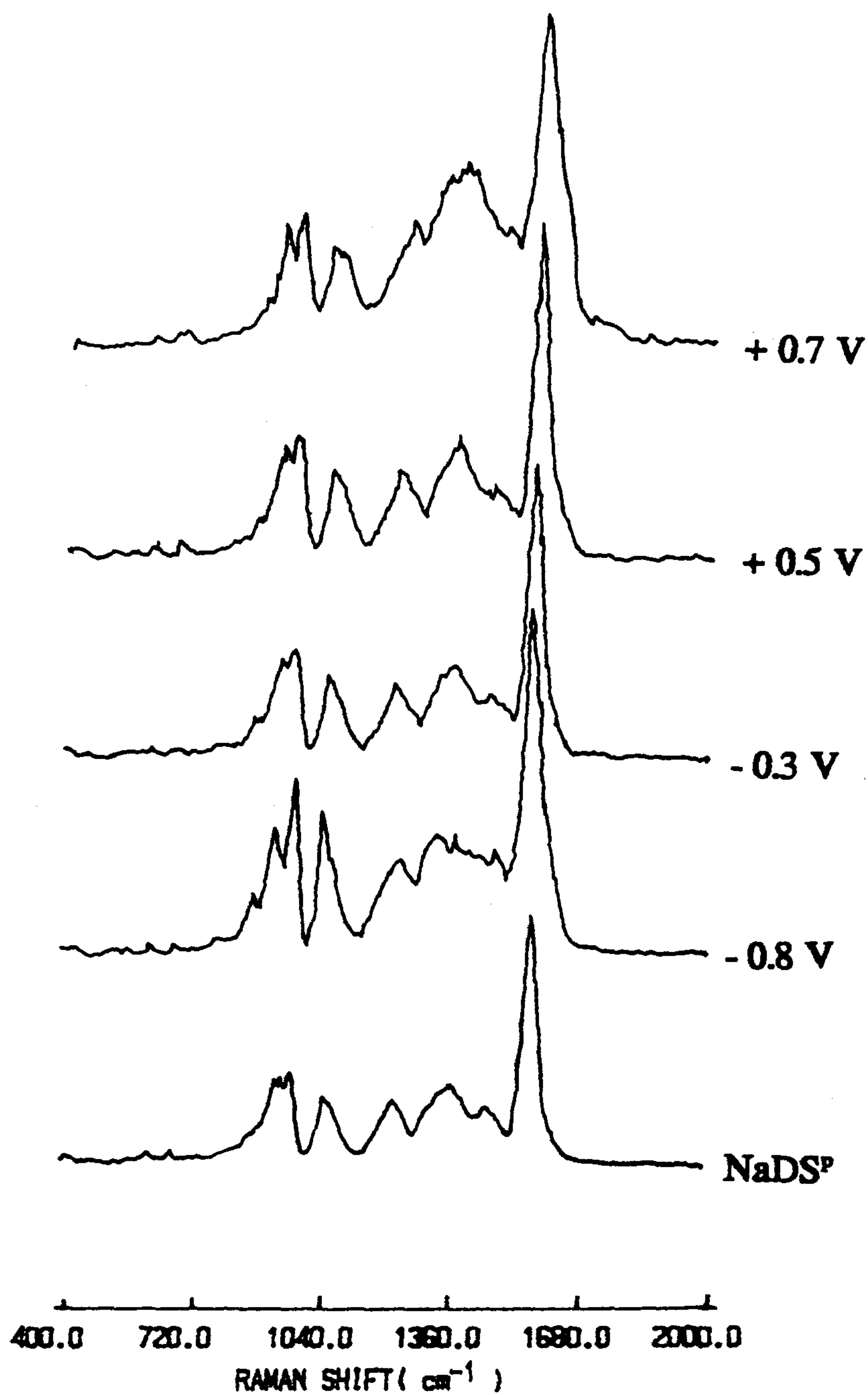


Fig.17. Raman spectra change of PPy-DS films on gold electrode according to the applied potential in aqueous NaDS solution.

매우 안정함을 알 수 있으나, +0.7 V에서의 스펙트럼은 약 1558 cm^{-1} 에서의 C=C 본드의 stretching vibration에 의한 피크가 더 넓게되고 약 1300 cm^{-1} 에서의 C-C에 의한 stretching vibration 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 PPy 구조가 열화됨을 알 수 있다. 따라서, PPy-DS 필름은 +0.5 V 이상에서는 매우 불안정함을 알 수 있다.

그림 18은 TBADS/AN 용액에 사이클 횟수에 따른 PPy-DS 필름의 안정성 조사한 것이다. 초기 1-10까지는 스펙트럼이 거의 변하지 않지만 100사이클에서는 1558 cm^{-1} 에서의 C=C 본드의 stretching vibration에 의한 피크가 broad 해지며, 1300 cm^{-1} 에서의 C-C에 의한 stretching vibration 피크가 몽그리짐과 강도가 증가하고, 약 1700 cm^{-1} 에서 피크처럼 보이는 새로운 피크가 나타나는 것으로 보아 PPy 구조가 열화됨을 쉽게 알 수 있다. 따라서, TBADS/AN 용액에 PPy-DS의 활성이 초기 사이클에 감소하는 것은 화학적 구조의 변화에 그 주된 원인이 있음을 알 수 있다.

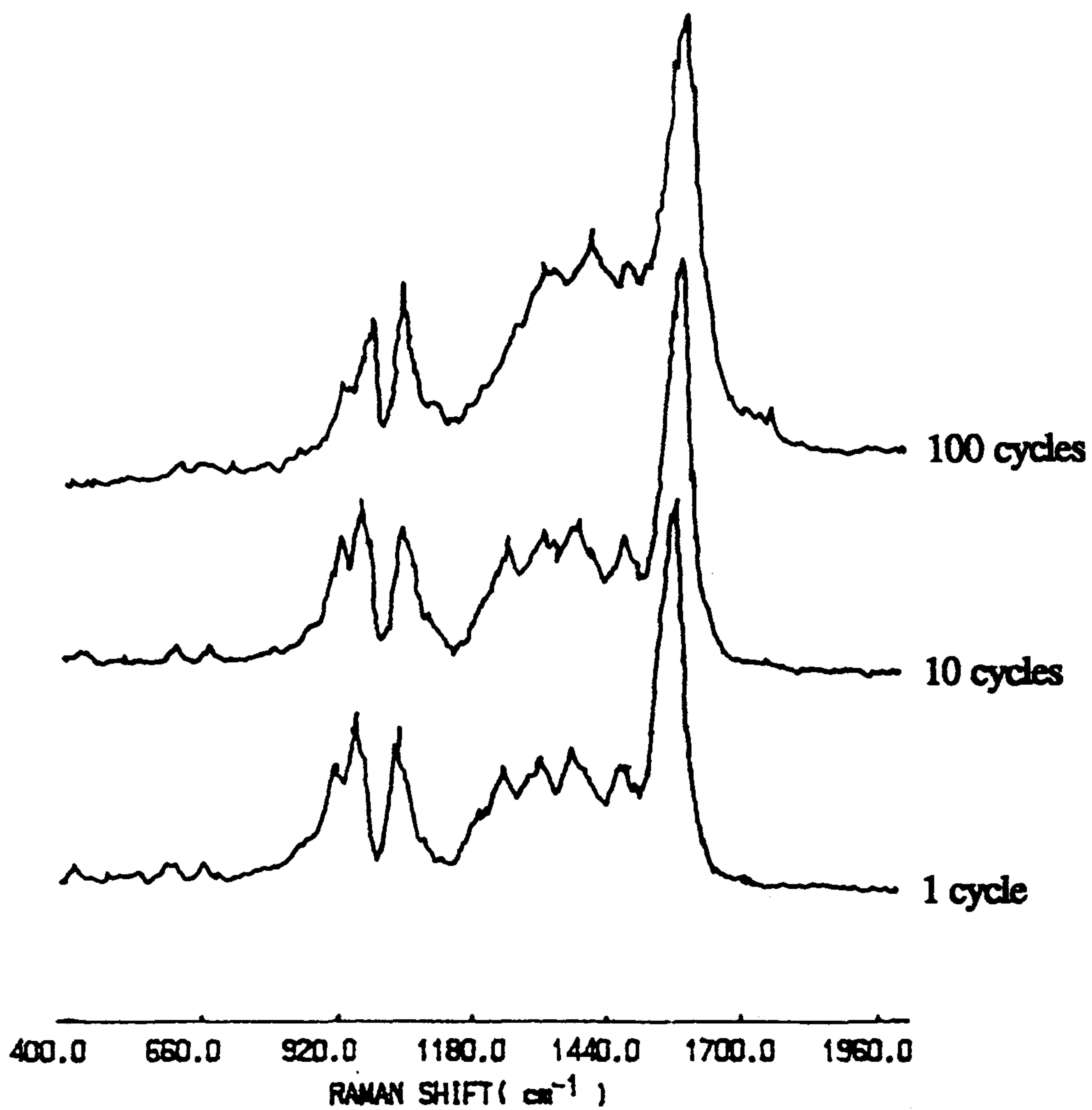


Fig.18. Raman spectra change of PPY-DS films on gold electrode according to the cycling numbers in TBADS/AN solution.

제 4 장 결 론

전기화학적으로 DS 음이온이 도핑된 PPy-DS 필름을 제조하여 CV 기법에 의해 산화 / 환원 특성을 조사한 결과, 필름의 두께가 증가함에 따라 NaDS/수용액에서 TBADS/AN보다 높은 반응성을 나타내었다.

PPy-DS 을 2차 전지의 음극재료로 이용하기 위해서는 안정성이 필수적인 요건이 되므로 TBADS 계에서 안정성이 떨어지는 원인을 규명하기 위해 EDS 및 Raman spectroscopy 를 적용하여 PPy-DS 내의 도판트의 거동과 형태학 및 PPy 자체의 화학구조를 관찰한 결과, NaDS/수용액에서는 DS 음이온이 빠져 나오지 못하고 대신 Na^+ , K^+ 등의 양이온의 이동도에 의해 반응이 율속되며 산화 / 환원 반응 후 필름의 형태학이 초기와 거의 변화가 없는 반면, TBADS/AN 계에서는 DS 음이온이 환원 시간에 따라 필름밖으로 빠져나오며 필름의 두께도 초기와 비교해 현저히 수축하는 것으로 보아 필름의 물리적 구조가 DS 음이온이 움직이기 어려운 구조로 변하는 것으로 생각되며, 또한 Raman 스펙트럼상에서 $\text{C}=\text{C}$ 본드의 특성 피크들이 변화하는 것으로 보아 PPy 의 화학구조가 변화하는 것을 알 수 있다. 현재로서는 PPy 의 이중결합이 열려 가교결합, 또는 PPy 의 라디칼 양이온이 용매와 반응하여 주쇄에 결합이 생기는 것으로 생각된다. 따라서, TBADS 계에서 안정성이 떨어지는 원인은 PPy 형태학적 변화에 의한 물리

적 및 화학적 변화에 있음을 알 수 있었다.

PPy 필름을 전색화면을 비롯한 분자소자로서의 특성을 관찰하기 위해서 전기화학적 산화 / 환원반응과 동시에 UV/VIS 스펙트럼을 관찰한 결과, NaDS 수용액에서 가역적이며, 안정하고 빠른 응답을 나타내었다.

참 고 문 헌

- (1) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970), 635.
- (2) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan and J. F. Rabolt, G. B. Street, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979), 854.
- (3) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. P. Gardini and J. K. Kwak, Synth. Met., 1 (1979/80), 329.
- (4) A. F. Diaz and J. A. Logan, J. Electroanal. Chem., 111 (1980), 111.
- (5) A. F. Diaz and J. I. Castillo, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980), 397.
- (6) A. F. Diaz, Chem. Scripta, 17 (1981), 145.
- (7) A. F. Diaz, A. Martinez, K. K. Kanazawa and M. Salmon, J. Electroanal. Chem., 130 (1981), 181.
- (8) A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan and W.-Y. Lee, J. Electroanal. Chem. 129 (1981), 115.
- (9) R. A. Bull, F. Fan and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 1009.
- (10) A. F. Diaz, J. M. Vasquez Vallejo and A. Martinez Duran, IBM J. Res. Develop., 25 (1981), 42.

- (11) G. B. Street and T. C. Clarkem IBM J. Res. Develop., 25 (1981), 51.
- (12) J. Prejza, I. Lundstrom and T. Skotheim, J. Electrochem. Soc., 128 (1982), 1685.
- (13) G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pflugger, J. C. Scott and G. Weser., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83 (1982), 253.
- (14) M. Salmon, A. F. Diaz, A. J. Logan, M. Krounbi and J. Bargon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83 (1982), 265.
- (15) M. Tanaka, A. Watanabe, H. Fujimoto and J. Tanaka, Mol. Cryst., 83 (1982), 277.
- (16) A. F. Diaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmon and O. Fajardo, J. Electroanal. Chem., 133 (1982), 133.
- (17) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi and M. Salmon, J. Polymer Sci, Polymer Lett., 20 (1982), 187.
- (18) K. J. Wynne and J. B. Street, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev., 21 (1982), 23.
- (19) M. V. Rosenthal, T. A. Skotheim, A. Melo, and M. L. Flortt, J. Electroannal. Chem., 185 (1985), 297.
- (20) N. Bates, M. Cross, R. Lines and D. Walton J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985), 871.
- (21) J. Bargon, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83. (1982), 265-276.

- (22) Ko, J. M, H. W. Rhee, S.M-Park, C. Y. KIm. J. Electrochem. Soc., Vol. 137, NO. 3 (1990).
- (23) H. W. Rhee, J. S. Kim C. Y. Kim, Synthetic Metals, 28, C605.
- (24) J. M. KO H. K. Rhee, and C. Y. KIm, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 33, 353-359 (1990).
- (25) M. A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz and J. Bargon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1015 (1984).
- (26) K. L. Chopra and I. Kaur, Thin Film Device Applications, Plenum, p.1 (1983).
- (27) J. L. Vossen and W. Kern, Phys. Today, 33, 26 (May 1980).
- (28) J. M. Poate and King-Ning Tu, PHys. Today, 33, 34 (May 1980).
- (29) J. P. Hirth and K. L. Moazed, in Physics of Thin Films, Vol.4, G. Hass and R. E. Thun, eds., Academic Press, New York (1967), p.97.
- (30) A. Tsumura, H. Koezuka and T. Aado Synthetic Metals, 25 (1988) 11-23.
- (31) C. G. Rhodes, J. Electrochem., Soc., 136, 2286 (1989).
- (32) L. J. Buckley, Naval Air Development Center. Report No. 85160-60 (1985).
- (33) G. Wegner, J. Mol. Cryst. Lig. Cryst., 118, 193 (1985).
- (34) 과학기술처 시행, "전기전도성 고분자 박막에 관한연구", 1988
- (35) K. Honda, J. Electroanal. Chem. 224, 123 (1987).

- (36) M. V. Rosenthal, T. A. Skotheim,, A. Melo, and M. L. Flortt,
J. Electroannal. Chem., 185, 297 (1985).
- (37) S. Asavapiryanont, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, and
D. Pletcher, J. Electroannal. Chem., 177, 245 (1984).
- (38) T. A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, 1, (1986),
83.
- (39) *ibid*, 2 (1986), 284.
- (40) A. Ohtani, T. Iyoda, T. Shimidzu and K. Honda, Polymer
Preprints, Japan, 34 (1985), 2829.
- (41) A. J. Nozik, Annu. Rev. Phys. Chem., 29, 189 (1978).
- (42) F. A. J. Bard and R. Noufi, J. Electrochem. Soc., 128,
2042 (1981).
- (43) T. Slcotheim, S. Inganas, J. Prejza, and J. Lumdstoram,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 832/361 (1982).
- (44) L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller,
R. H. Bovghman, Synth. Metal, 1, 101 (1979).
- (45) A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Miromoto and K. Sasaki,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2254 (1984).
- (46) A. G. Macpiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang,
S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu and Yanijer, Mol. Cryst.
Liq. Cryst., 121, 173 (1985).
- (47) A. G. MacDiarmid, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, and W. Wn,
MOL. Cryst. Liq. Cryst., 121, 187 (1985).

- (48) A. Kitani, M. Kaya, and K. Sasaki, Abstracts of the 10th Battery Symposium in Japan, Nov. 10-11, 1983, Osaka.
- (49) K. Ksneto, M. Maxfield, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Faraday Trans., in press (1982).
- (50) R. de Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu., J. Perichon, and R. Buvet, electrochim. Acta, 13, 145 (1968).
- (51) L. W. Shacklette, R. L. Elsenbasumer, and R. H. Baughman, J. Phys. Paris 44, :c3-9 (1983).
- (52) E. M. Genies, A. A. Syed and C. Tsintavis, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
- (53) F. Devereux, F. Genoud, M. Nechstein, J. P. Travers, and J. Chroboczek, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
- (54) M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl and A. J. Heeger, J. Chem. Phys., 82 (12), 5717 (1985).
- (55) M. E. Golvin and G. E. Wnek, Polym. Comm., 23, 795 (1982).
- (56) G. P. Gardini, Adr. Hetrocycli. Chem., 15, 67 (1973).
- (57) G. Ahlgren and B. Krische, J. Chem. Soc., Chem Commu., 946 (1984).
- (58) F. S. Bstes, and G. L. Baker, Macromolecules, 16, 704 (1983).
- (59) G. B. Street, S. E. Lindsey, A. J. Nazzal and K. J. Wynne, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118, 137 (1985).

- (60) K. Shigehara, M. Hara, and A. Yamabla, Polymer Priprints Japan, 34, 2345 (1985).
- (61) M. A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz and J. Bargon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1015 (1984).
- (62) K. L. Chopra and I. Kaur, Thin Film Device Applications, Plenum, p.1 (1983).
- (63) J. L. Vossen and W. Kern, Phys. Today, 33, 26 (May 1980).
- (64) J. M. Poate and King-Ning Tu, Phys. Today, 33, 34 (May 1980).
- (65) J. P. Hirth and K. L. Moazed, in Physics of Thin Films, Vol.4, G. Hass and R. E. Thun, eds., Academic Press, New York (1967), p.97.
- (66) K. H. Behrndt, in Physics of Thin Films, Vol.3, G. Hass and R. E. Thun, eds., Academic Press, New York (1966), p.1.
- (67) R. E. Thun, in Physics of Thin Films, Vol.1, G. Hass, ed., Academic Press, New York (1963), p.187.
- (68) K. N. Tu and S. S. Lau, in thin Films--Interdiffusion and Reactions, Wiley, New York (1978), p.81.
- (69) L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Wiley, New York (1956).
- (70) K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, McGraw Hill, New York (1969).

- (71) L. I. Maissel and R. Glang, eds., Handbook of Thin Film.
- (72) S. Umapathy and R. E. Hester, Journal Molecular Structure, 224 (1990), 113-119.
- (73) Chan S. Choi and Hiroyasu Tachikawa, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1757-1768.