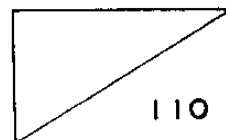


제 3 차 년 도  
최 종 보 고 서



# 전기전도성 고분자 박막에 관한 연구(Ⅲ)

A Study on Conducting Polymeric Thin Films (Ⅲ)

연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

# 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “전기전도성 고분자재료 개발”사업의 세부과제인 “전기전도성 고분자 박막에 관한 연구” 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1990년 9월 일

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원  
연구기관 : 한국과학기술연구원  
총괄연구책임자 : 김정엽 (한국과학기술연구원 책임연구원)  
연구책임자 : 김정엽 (한국과학기술연구원 책임연구원)  
연구원 : 이희우 (한국과학기술연구원 선임연구원)  
          김홍두 (한국과학기술연구원 선임연구원)  
          조현남 (한국과학기술연구원 선임연구원)  
          유희완 (한국과학기술연구원 선임기사)  
          고장면 (한국과학기술연구원 연구원)  
          황인석 (한국과학기술연구원 연구원)  
          김학길 (한국과학기술연구원 연구원)  
          박종욱 (한국과학기술연구원 연구원)  
          안원술 (한국과학기술연구원 연구원)  
          김영철 (한국과학기술연구원 연구원)  
          김재경 (한국과학기술연구원 연구원)  
          박상순 (한국과학기술연구원 연구원)

# 요 약 문

## I. 연구제목

전기전도성 고분자 박막에 관한 연구

## II. 연구의 목적 및 중요성

지난 8년간 전기전도성 고분자 물질을 이차 전지의 전극재료로 응용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 고분자 물질을 배터리의 음극물질로 사용하기 위해서는 안정한 기계적 특성 뿐만 아니라 높은 에너지 밀도 및 전류 용량을 얻기 위하여 도핑 전하량이 커야하고 빠른 재충전성을 얻기 위하여 충·방전 과정이 가역적이어야 한다. 폴리피롤은 안정한 기계적 특성 뿐만 아니라 매우 대기압에 안정한 장점과 더불어 전기화학적으로 쉽게 도핑-탈도핑 시킬 수 있는 장점이 있어 전극 물질로 각광을 받고 있다. 그러나, 이차전지의 음극물질로서 특성을 향상시키기 위해서는 보다 높은 도핑 전하량 및 가역성이 요구된다. 본 연구에서는 이러한 특성을 나타내는 폴리피롤 필름을 제조하여 기존의 납축전지를 대체할 수 있는 전극 물질을 제조하여 배터리의 특성을 고성능화 하는데 있다.

## III. 연구개발 범위 및 내용

1. NaDS와 TBADS를 전해질로 사용하여 기계적 특성이 우수한

폴리필름 필름을 제조하여 충·방전에 따른 폴리피롤의 미세구조 및 필름내에 존재하는 DS 음이온의 분포 상태를 x선 회절에 의하여 조사 하였다.

2. 전해조의 양이온 크기를 변화시키면서 1에서 얻은 필름의 충·방전 특성과 필름내에서 확산계수를 구하였다.
3. 충·방전 횟수에 대한 안정성을 향상시키기 위하여 폴리피롤-나피온 복합필름을 제조하여  $\text{NaClO}_4$  또는  $\text{NaDS}$  전해질에서 충·방전 특성 및 안전성을 조사하였다.
4. 에너지 밀도 및 전기화학적 가역성을 증가 시키기 위하여  $\text{NaDS}$ 와  $\text{TBACl}$ 를 전해질로 사용하여 폴리피롤 적층필름을 제조하였고, 또한 여러 조성의  $\text{NaDS}$ 와  $\text{NaClO}_4$ 의 혼합 전해질에서 폴리필름을 합성하여 충·방전 특성 및 형태학을 연구했다.
5. 충전시간에 따른 개회로 방전특성을 조사하기 위하여  $\text{Zn}$  전극을 양극으로,  $\text{NaDS}$  또는  $\text{TBADS}$ 에서 제조한 폴리피롤을 음극으로 사용하여 배터리 특성을 조사했다.

#### IV. 연구결과

##### 1. 연구결과

폴리필름을 고분자 박막으로 제조하여 충·방전 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(.)  $\text{NaDS}$  및  $\text{TBADS}$ 에서 제조한 필름은  $\text{ClO}_4$ 등 작은 무기음이온에서 얻은 필름 보다 우수한 기계적 특성을 나타내었다. x선 회절에 의한 폴리필름 및 DS 음이온의 배열 구

조를 관찰한 결과 수용액 보다 유기용매에서 제조한 폴리필름 필름이 더 부분적으로 질서도를 이루고 있었다. Na, TMA, TEA, TBA 순서로 양이온의 분자량이 증가함에 따라 전기화학적 반응성 및 가역성은 감소 하였다.

- (2) 충·방전 횟수에 따른 안정성을 향상시키기 위하여 폴리필름-Nafion 복합필름을 NaDS 및 NaClO<sub>4</sub> 전해질에서 제조하여 충·방전 특성을 조사한 결과 폴리필름-Nafion 복합필름이 단일 필름보다 높은 전기화학적 반응성, 가역성 뿐만아니라 안정성을 나타내었다. 이러한 결과는 복합필름의 Nafion에 sulfate 음이온이 화학적으로 결합되어 있으므로 일반적으로 도핑-탈도핑시 음이온에 의해 전기적 중성이 되는 것과 달리 필름 밖으로 빠져 나오지 못하고 대신 이동도가 큰 Na 양이온에 의해서 전기적 중성이 되기 때문이다.
- (3) 도핑레벨과 에너지 밀도를 향상시키기 위하여 NaDS와 TBACl에서 폴리필름 적층필름 및 NaDS와 NaClO<sub>4</sub> 혼합 전해질에서 제조한 필름의 충·방전 특성을 조사한 결과 DS 음이온이 빠져나오지 못하고 대신 양이온인 Na에 의해서 산화되는 피크전류가 약-0.4V에서 나타나고 이후에 0.3-0.4V 영역에서 다시 음이온 Cl 또는 ClO<sub>4</sub>에 의해서 더 산화되는 피크 전류가 관찰되었으며 환원 피크는 -0.6V 근처에서 매우 날카롭게 단일 피크로 나타났다. 따라서, 적층필름 및 혼합 전해질에서 제조한 필름이 단일 필름보다 더 높은 도핑레벨 및 가역성을 나타낼 수 있었다.

(4) 양극으로 아연전극을 사용하여  $ZnCl_2$ 와 NaDS 혼합 전해질에서 폴리피롤 필름을 음극으로 사용하여 개회로 방전 실험을 한 결과 1.5V의 기전력을 나타내었다.

## 2. 활용에 대한 건의

본 연구에서 제조한 폴리피롤 필름은 전색화면 뿐만 아니라 이차 고분자 배터리의 음극으로 사용될 수 있다.

## Summary

### I. Research Subject

A study on electrically conductive polymeric thin films

### II. Purpose and Importance of Research

Much progress has been made during the past 8 years using polymer materials for battery electrodes. Mechanical stability, higher energy density, cyclic stability were needed for an appropriate cathodic materials in a rechargeable polymer battery. At present, polypyrrole appears to be the most promising candidate. Polypyrrole has been found to be more mechanically stable and to show better cyclic stability. But the following two point were requested in order to apply for battery cathodic materials. First, the doping charge of this films must be increased to improve its energy density and sustain large current densities. Secondly, doping—undoping process must be made more reversible to get an increased current capability and an enhanced rechargeability.

In this study, to get polypyrrole films satisfying the above two conditions, polypyrrole—Nafion composite films, polypyrrole laminate films, films doped with two kinds of anions such as DS and  $\text{ClO}_4$ , as well as polypyrrole films prepared in NaDS/water or TBADS/AN

were prepared by electrochemical polymerization in various ways. The charge–discharge properties, morphology as well as the electrochemical properties of these films were investigated by cyclic voltammetry, chronoamperometry and scanning electron microscope.

### III. Scope and Contents of Research

1. The polypyrrole films that have good mechanical properties as well as high conductivity were prepared in NaDS/water or TBADS/AN.
2. The microstructure of polypyrrole main chain as well as the DS anion distribution in film matrix were investigated by using x–ray diffraction method.
3. In order to find an optimum charge compensating ion, the charge–discharge experiments were carried out in aqueous solutions with various cations. Diffusion coefficients of the cations were measured by chronoamperometry method.
4. In order to improve electrochemical stability and doping level, polypyrrole–Nafion composite films were prepared in aqueous solution with electrolyte  $\text{NaClO}_4$  or NaDS. The charge–discharge properties were investigated by cyclic voltammetry method.
5. Laminate films were sequentially prepared in electrolyte NaDS, and then TBACl in aqueous solution, and polypyrrole films doped with two kind of anions were prepared in the various compo-



sitions of electrolyte  $\text{NaClO}_4$  and NaDS in order to increase energy density, current density, electrochemical reversibility for the fast recharging for the application for cathodic materials in a secondary battery. These properties were characterized by cyclic voltammetry. Morphology was observed by scanning electron microscope.

6. Open circuit discharge properties were carried out for polypyrrole films charged in the NaDS/water or the TBADS/AN, using anodic electrode Zn in  $\text{ZnCl}_2$  and NaDS electrolyte solution.

#### IV. Results of the Study and Recommendation on its Implementation

1. The x-ray diffraction pattern showed that the polypyrrole films prepared in the TBADS/AN had partially a higher "degree of order" of DS anions in the polymer matrix as well as polypyrrole polymer main chains than those of film prepared in NaDS/water. In case of the film prepared in the TBADS/AN, the DS anion strength in x-ray diffraction spectrum was diminished after the doping-undoping process in the TBADS/AN, but increased after that process in the NaDS/water. These results meant that DS anions stuck to the polymer chains in the NaDS/water, cation moving into the film, but DS anions were removed out in the TBADS/AN. In the doping-undoping process, electrochemical reversibility and doping level increased as the

molecular weight of the cations in a electrochemical cell decreased. This result supported that the doping—undoping process depend on charge compensating cations.

2. Nafion—polypyrrole composite films showed better stability and electrochemical reversibility than those of polypyrrole film alone in NaCl<sub>4</sub> water in redox process, due to charge compensating Na cation in the film matrix.
3. The CVs of the laminated films and films doped with two kinds of anions appeared to be very different from the curves usually reported. The oxidation peak appeared at  $-0.43$  V due to insertion of Na cation and then again about  $+0.4$  V due to insertion Cl or ClO<sub>4</sub> anions during the charge—discharge process. The reduction peak was well—defined. Since the oxidation reaction occurred successively at the different potential by both cation and anion, the laminated film or the films doped with two kinds of anions had a higher doping level and better electrochemical reversibility and kinetics than those of the films prepared in the single electrolyte or single polymer layer alone.
4. In the open circuit experiment, cell voltage  $1.5$  V was observed in the polypyrrole and Zn cell system.

The above films are able to be applied to the cathodic materials in the secondary battery.

# CONTENTS

I. Introduction .....	15
II. Experimental .....	17
II - 1. Sample preparation .....	17
II - 2. Sample analysis .....	18
II - 2 - 1. X-ray diffraction .....	18
II - 2 - 2. Doping-undoping characteristics .....	18
II - 2 - 3. Morphology .....	18
II - 2 - 4. Open circuit discharge .....	19
III. Results and Discussion .....	20
III - 1. Microstructure of polypyrrole and DS anions in its film .....	20
III - 2. Cation size effects .....	27
III - 3. Charge-discharge properties of polypyrrole-Nafion composite films .....	35
III - 4. Charge-discharge properties of polypyrrole laminate films .....	46
III - 5. Polypyrrole films doped with two kinds of anions .....	54
III - 6. Open circuit discharge experiment .....	62
IV. Conclusion .....	68
References .....	70

# 목 차

제1장 서론 .....	15
제2장 실험 .....	17
제1절 시료제조 .....	17
제2절 시료의 분석 .....	18
1. X-ray 회절 실험 .....	18
2. 층·방전특성 조사 .....	18
3. 형태학 관찰 .....	18
4. 개회도 방전 실험 .....	19
제3장 결과 및 고찰 .....	20
제1절 폴리피롤의 미세구조 관찰 .....	20
제2절 양이온 효과 .....	29
제3절 복합필름의 층·방전특성 .....	35
제4절 적층필름의 층·방전특성 .....	46
제5절 복합이온의 영향 .....	54
제6절 개회로 방전특성 .....	62
제4장 결론 .....	68
참고 문헌 .....	70

## 제1장 서론

1979년 Diaz등에 의하여 아세토나이트릴(AN)에서 피롤(pyrrole)를 전기화학적으로 중합하여 양극표면에서 전기전도도가 100 S/cm로 기존의 부도체인 고분자에 비해 월등히 높고, 폴리아세틸렌(polyacetylene)보다 대기중에 안정한 폴리피롤(polypyrrole)을 필름상으로 얻은 후 기능소자, 고분자 반도체, 이온 분리막, 변색 스위치 및 이차전지의 음극으로 응용하려는 연구가 진행되어 왔다(1-10). 그 중에서도 특히 전기전도성 고분자 물질을 이차 배터리의 음극재료로 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 전극재료로 사용하기 위해서는 안정한 기계적 특성 뿐 아니라 높은 에너지 밀도 및 전류밀도를 얻기 위해 도핑 전하량이 커야하고, 향상된 전류용량과 보다 빠른 재충전성을 얻기 위해 도핑-탈도핑 과정이 가역적이어야 한다. 음극재료로서 폴리피롤은 우수한 기계적 특성을 나타낼 뿐 아니라 대기중에 안정하고 전기화학적으로 쉽게 도핑-탈도핑할 수 있는 장점이 있지만 에너지 밀도 및 충·방전 횟수에 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 그러나, 폴리피롤을 중합할 때 전위, 도판트 음이온, 용매 등의 변수와 필름의 두께 및 전해조의 이온의 크기에 따라 폴리피롤의 기계적 특성 및 충·방전 특성이 크게 의존하므로 에너지 밀도 및 도핑-탈도핑 과정의 가역성을 크게 향상시킬 수 있는 가능성이 열려 있다(10-20).

본 연구실에서는 폴리피롤을 이차전지의 전극물질로 응용하려

는 목적에 초점을 맞추어 폴리피롤 필름의 형태학, 이온의 거동 및 충·방전 특성을 조사해 왔다(21-23). 본 연구에서는 위의 조건을 나타내는 전극 물질을 제조하기 위하여 sodium dodecylsulfate (NaDS)에서 기계적 특성이 우수한 폴리피롤을 중합하여 x-선회절에 의하여 필름 내의 도판트(dopant)의 배열구조와 폴리피롤의 미세구조를 관찰하였고, 양이온의 크기에 따라 최적 충·방전 특성을 나타내는 도핑-탈도핑 과정의 가역성을 조사했다. 또한 충·방전 횟수에 따른 안정성을 향상시키기 위하여 폴리피롤-Nafion 복합 필름을 제조하였으며, 도핑레벨 및 에너지 밀도를 향상시키기 위하여 적층필름 및  $\text{NaClO}_4$ 와 NaDS를 혼합한 복합전해질에서 폴리피롤 필름을 제조하여 cyclic voltammetry(CV)와 chronoamperometry(CA) 기법으로 충·방전 특성 조사하였고, 형태학은 scanning electron microscope(SEM)를 사용하여 관찰 하였다.

## 제2장 실험

### 제1절 시료 제조

충·방전 특성은 백금 ( $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ )을 양극으로 사용하여  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 일정하게 유지하면서  $50\text{mC}/\text{cm}^2$ 의 전하량으로 수용액에서 단량체인  $0.36\text{M}$  피롤과  $0.036\text{M}$  NaDS 또는  $\text{NaCO}_4$ 를 전해질로 사용하여 약  $0.23\mu\text{m}$ 의 폴리피롤의 필름을 제조하였다. 복합 필름을 제조하는 경우에는 위와 같은 조건에서 다만  $25\text{mC}/\text{cm}^2$  전하량으로 NaDS에서 필름을 중합한 이후 같은 전하량으로 tetrabutylammonium chloride (TBACl)를 포함한 전해질에서 필름을 중합하였다. 또한 복합전해질에서 필름을 중합하는 경우에는 NaDS와  $\text{NaClO}_4$ 를 1:1몰비로 섞은 전해용액에서 위와 같은 방법으로 필름을 중합하였다. 나피온 (Nafion, Dupont Trade Mark)/폴리피롤의 복합필름을 합성할 경우는 알코올에 녹아 있는 나피온  $24\mu\text{l}$ 를 백금 전극에서 대기중에 증발켜 백금전극을 약  $2.5\mu\text{m}$ 의 필름으로 코팅한 후 이것을 전극으로 사용하여 위와 같은 방법으로 폴리피롤 필름을 중합하였다. X-선회절 실험으로 미세구조를 관찰하기 위하여 tetrabutylammonium dodecylsulfate (TBADS)/AN에서 폴리피롤을 중합하였으며, SEM으로 필름의 형태학을 관찰할 경우에는  $3.0\text{cm} \times 3.5\text{cm}$ 의 백금전극을 사용하여  $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 2시간 중합하였다.

## 제 2 절 시료의 분석

### 1. X-선회절 시험

TBADS를 포함하고 있는 AN용매와 NaDS를 포함한 수용액에서 중합한 폴리피롤 필름의 미세구조와 충·방전반응에 따라 필름내에 분포한 이온의 배열구조 및 이온의 거동을 관찰하기 위해 Diano 53XRD-8530 반자동 X-선회절 측정기와 RIGAKU D/MAX-11TB계에서  $CUK\alpha$  방사를 사용하여 X-선회절 스펙트럼을 얻었다.

### 2. 충·방전특성 조사

폴리피롤의 충·방전특성은 Function Generator (HB-104, Hokuto Denko Co.)와 Potentiostat/Galvanostat (HA-301, Hokuto Denko Co.)를 이용하여 cyclic voltammetry (CV) 기법으로 측정하였다. 4M KCl로 포화된 ruggin모세관에 연결된 Ag/AgCl 표준전극에 대해서 작업전극의 전위를  $-0.8V$ 에서  $+0.5V$ 영역에서 주사속도를 20, 30, 50, 70, 90 mV/s를 변화시키면서 조사하였다. 이때 충·방전 전류는 Omega X-Y 기록계를 사용하여 기록하였다.

### 3. 형태학 관찰

폴리피롤의 형태학은 SEM (Hitachi Co., model S-510)를 사용하였고, 이때 충전 문제를 제거하기 위하여 폴리피롤 필름을 Au-Pd로 코팅하였다.



#### 4. 개회로 방전실험

폴리피롤 필름의 방전특성을 관찰하기 위하여  $ZnCl_2$ 과 NaDS를 각각 0.05M 농도의 수용액에서 양극은 Zn, 음극은 NaDS 또는 TBADS계에서 얻은 필름을 사용했다. 또한, 필름의 안정성에 대한 개회로 방전특성을 관찰하기 위하여 필름의 활성도를 감소시켰다.

## 제3장 결과 및 고찰

### 제1절 폴리피롤 필름의 미세구조 관찰

전도성 고분자를 이차 전지의 전극재료로 사용하는 경우 충·방전반응은 폴리피롤의 고분자 사슬구조가 정형 또는 비정형인지와 필름내에 존재하는 도판트 음이온의 배열상태에 크게 의존한다. 폴리피롤 필름은 단량체인 피롤을 화학적 또는 전기화학적으로 산화시켜 중합한다(24-30). 이때, 중합한 폴리피롤 필름은 피롤분자 3~4개당 1개의 양의 전하를 띠는 피롤 고분자 주쇄와 이 주쇄의 전기적 중성을 유지하기 위한 음이온 즉 "도판트"라고 하는 이온과의 분자복합체로 얻어진다. 이 필름은 비록 약간의 질서도(degree of order)를 나타내지만 전형적인 비정형 X선 산란을 나타낸다(31-32). 전도성 고분자의 분자질서도(molecular ordering)는 필름의 제조 방법에 크게 의존하는데 여러 변수중 특히 도판트에 크게 의존한다. 예를들면, C10<sub>4</sub>, C1등과 같은 무기 음이온으로 도핑된 필름은 매우 치밀한 데 반해 DS같은 큰 유기 음이온으로 도핑된 필름은 매우 다공성으로 그 형태학이 크게 다르다. 이러한 형태학은 전기적특성에 영향을 미친다. 지금까지 가장 인정받은 전도도 기구(mechanism)에서는 고분자 한 사슬에서 다른 사슬로 홀(hole) 또는 바이폴라톤(bipolaron)과 같은 전하운반체의 호핑(hopping)과 더불어 고분자 주쇄를 따라 전하가 이동하는 것으로 생각한다. 이러한

개념은 전기적특성이나 충·방전반응시 전자전이 (electron transfer process) 반응이 형태학과 사슬의 배열에 의존함을 의미한다. Wernet 등은 긴유기 사슬을 가진 sulfate 또는 sulfonate 음이온으로 도핑된 폴리피롤을 X-선회절에 의해 폴리피롤 구조를 조사하고, 이 이온들이 고분자 안에서 이중구조층으로 좁은 영역의 질서도 (short range order)를 나타내는 것으로 추론 했다(31). Mitchell등은 폴리피롤 주사슬이 평면 배열 (configuration)를 이루고 있으며, 도판트 음이온은 같은 평면에 있다고 보고 한바 있다. 또한 Buckery등도 여러가지 음이온을 포함하고 있는 각각의 폴리피롤계에서 투과와 반사 X-선회절 (transmission and reflection x-ray diffraction)에 의한 방법으로 폴리피롤이 평면 배열를 이루고 있다고 제안한 바 있으며(32), Garnier등은 poly-3-methylthiophene의 경우 나선 구조를 보고한 바 있다(31). 그러나, 아직 충·방전 반응에 따라 폴리피롤 필름내에서의 존재하는 도판트 음이온의 구조에 관하여는 알려진 것이 없다. 이러한 정보는 폴리피롤을 이차전지의 전극 물질로 응용하는데 있어 충·방전 반응이 전자전이과정은 물론 고분자 속에서 도판트의 이동도에 의해 크게 영향을 받는 것을 감안 하면 매우 중요하다.

그림 1은 폴리피롤을 중합할 때 용매가 고분자 주사슬 및 필름내에 존재하는 도판트 이온분자들의 배열의 질서도 (degree of order)를 관찰하기 위해 TBADS를 전해질로 포함한 AN용액 (1-a) 와 NaDS를 포함한 수용액 (1-b)에서 DS 음이온으로 도핑한 폴리피

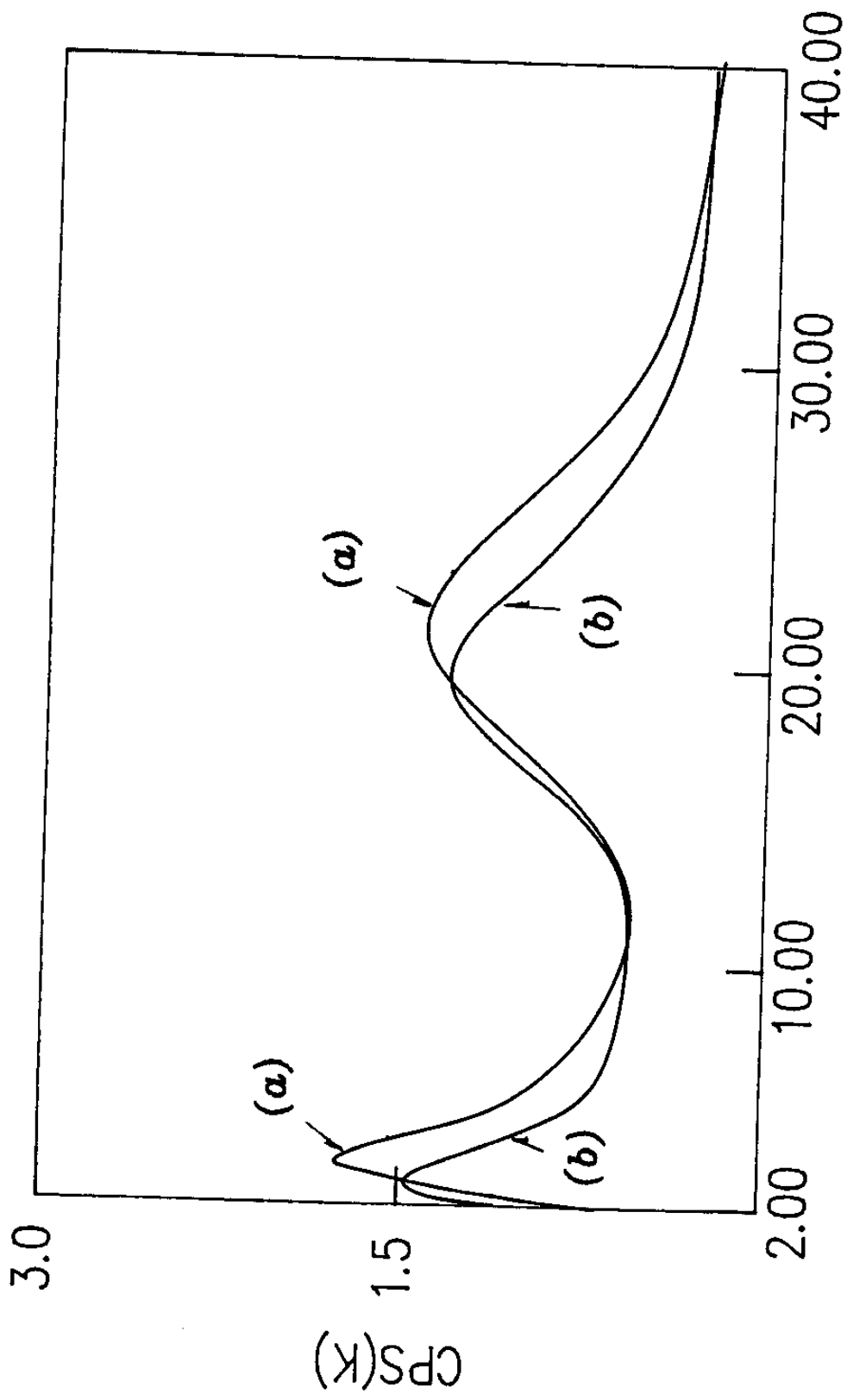


Fig 1. X-ray diffraction spectrum of poly pyrrole film prepared  
(a) TBADS/AN and (b) NaDS/water.

를 필름에서 얻은 X-선회절 스펙트럼이다.  $2\theta$ 가  $5^\circ$  아래부분과  $20^\circ$  보다 약간 위에서 두개의 피크를 볼 수 있다. 지금까지 알려진 현상은 폴리피롤 주사슬의 X-선 회절 스펙트럼은  $2\theta$ 가  $22^\circ$  부근에 넓게 분포하며, 폴리피롤 필름 속에서 도판트 음이온은  $5^\circ$  아래서 나타나는 것으로 알려져 왔는데, 이러한 X선회절 스펙트럼의 모양은 Phodes등이 관찰한 전반적인 경향과 일치한다(31).

수용액과 유기용매인 AN이 폴리피롤의 미세 구조에 미치는 영향은 두가지로 요약할 수 있다. 첫째, TBADS/AN에서 얻은 필름은  $2\theta$ 가  $3.26^\circ$  에서 필름내의 도판트인 DS의 배열에 의해 d-spacing의 거리가 27.08nm인 질서도를 나타내는 피크가 관찰되고,  $21.54^\circ$  에서 약 4.1nm의 d-spacing를 갖는 폴리피롤 주사슬에 의한 X-선회절 스펙트럼이 관찰된다. 그러나, NaDS를 포함한 수용액에서 얻은 필름은 AN에서 얻은 스펙트럼과 비슷한 경향을 나타내지만 전반적인 그림의 모양이 왼쪽으로 이동된 것을 알 수 있다. 둘째, X-선회절 강도가 전반적으로 TBADS AN에서 얻은 필름이 NaDS/수용액에서 얻은 필름 보다 더 크다. 따라서, 수용액보다 AN에서 얻은 폴리피롤 필름이 고분자의 주사슬 뿐 아니라 필름 내에 존재하는 도판트인 DS음이온이 보다 더 질서있게 배열됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 용매와 도판트 음이온 또는 성장해가는 고분자 주사슬간의 극성 차이에 의한 분자간 인력으로 쉽게 설명할 수 있다. 즉 피롤 단량체가 올리고머를 거쳐 고분자로 성장해감에 따라 더욱 소수성이 되므로 유기용매인 AN보다 물에서는 표면 에

너지가 증가하여 고분자사슬이 펼쳐지기 보다는 뭉치려 할 것이다. 또한, 도판트인 DS음이온의 소수성 부분도 분자 사슬이 펼쳐지기 보다 어려울 것이다. 그러므로, 폴리피롤을 중합할 때 사용되는 용매가 형성된 폴리피롤 및 필름내에 존재하는 도판트 음이온의 미세배열 구조에 영향을 미침을 알 수 있다. 이러한 관찰은 본 연구실에서 이미 발표한 바와 같이 TBADS/AN용매에서 얻은 폴리피롤 필름의 성장면 및 단면의 형태학이 NaDS/수용액에서 얻은 것보다 더 치밀하며 전기전도도 및 밀도가 TBADS에서 중합한 것이 상대적으로 높은 현상과 일치한다(21).

그림 2는 TBADS/AN에서 얻은 폴리피롤 필름을 충·방전시킨 경우 고분자 내에 존재하는 도판트 음이온에 의한 X-선회절 스펙트럼의 변화가 충·방전반응시의 전해조의 용매 및 전해질에 어떻게 의존하는지를 관찰하기 위하여 NaDS/수용액과 TBADS/AN에서 다만 피롤 단량체를 제외하고 중합할 때와 같은 전류 밀도로 역전류를 흘리면서 방전시킨 폴리피롤 필름에서 얻은 X-선회절 스펙트럼이다. 두드러진 특징은  $2\theta$ 가  $5^\circ$  아래의 작은 각도에서 나타나는 스펙트럼의 강도가 그림 2에서 볼 수 있듯이 TBADS를 포함하는 AN에서는 감소하지만 그림 3-(a)의 NaDS를 포함하는 수용액에서는 크게 증가한다. 이러한 현상은 TBADS/AN에서는 방전반응시 폴리피롤 필름속에서 도판트인 DS 음이온이 어떤 형태로든 재배열이 일어나 질서도가 증가한 것을 의미한다. Wegert등도

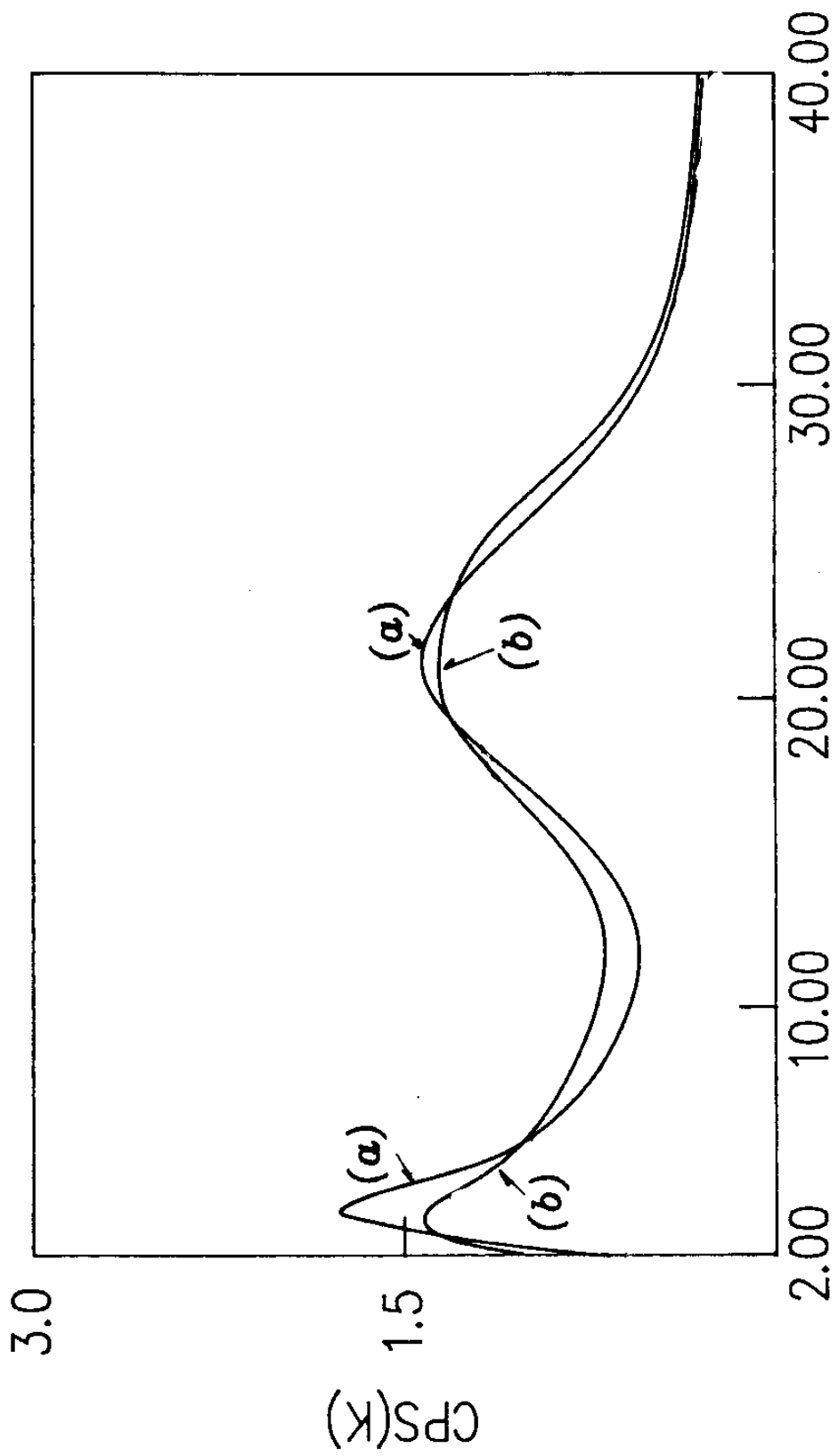


Fig 2. X-ray diffraction spectrum of polypyrrole film prepared (a) and reduced (b) in TBADS/AN for 2min.

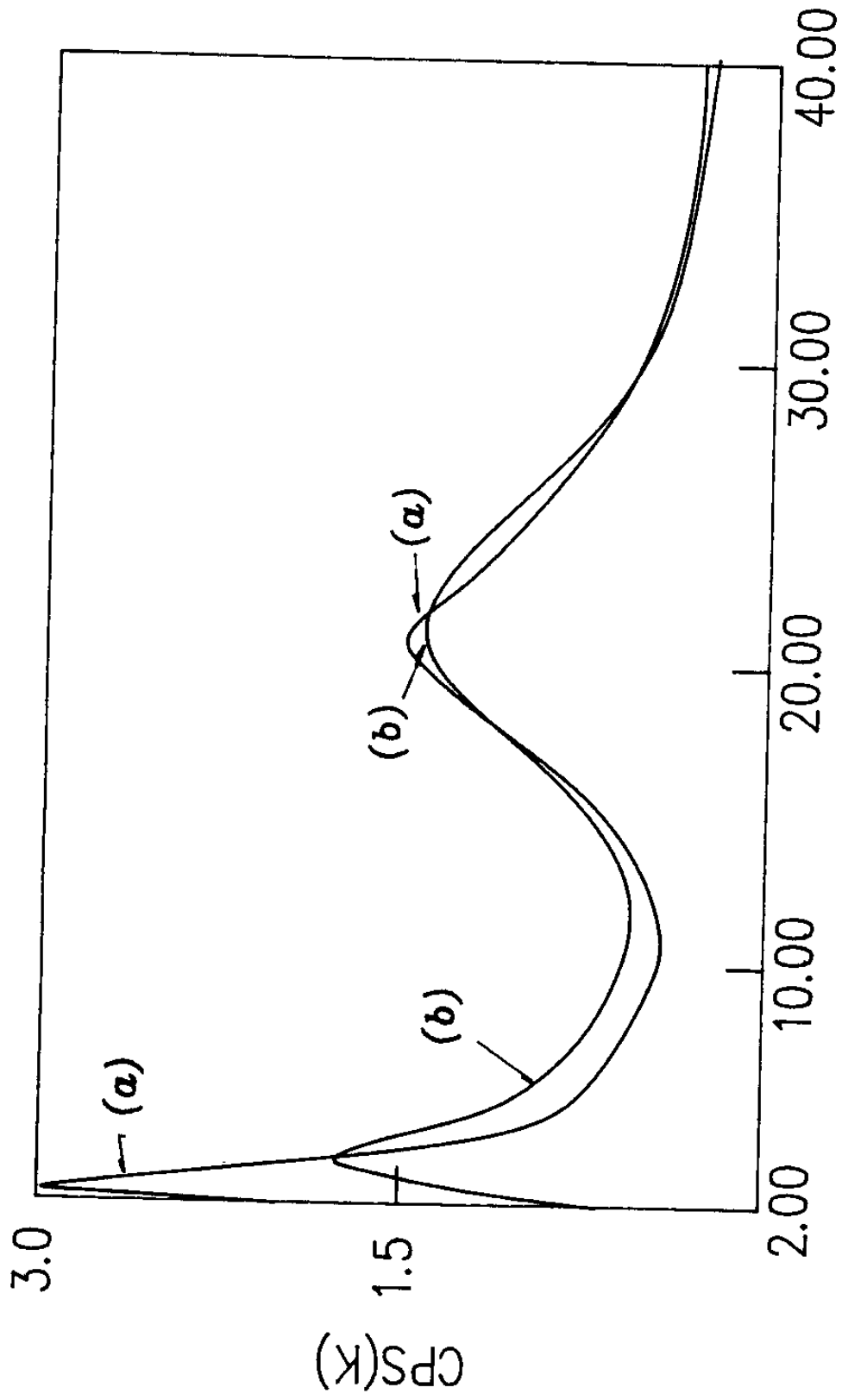


Fig 3. X-ray diffraction spectrum of polypyrrole film prepared (a) in TBADS/AN and reduced (b) in NaDS/H<sub>2</sub>O for 1hr.



이중층 형식의 배열구조 모델을 제시한바 있지만(33), 이러한 경우 어떤 형태로 배열되어 있는 지는 지금 실험 중에 있으며, 현재로서는 전년도 보고서(34)에서 EDS를 사용하여 폴리피롤 필름에서 도판트의 이동을 조사한 바와 같이, NaDS/수용액에서는 AN 용매에서와 달리 DS 음이온이 제거되지 않고 수용액속의 Na양이온이 폴리피롤 필름의 전기적 중성을 이루기 위해 고분자 안으로 확산되어 들어와 폴리피롤 필름속에 있는 DS 음이온이 어떤 다른 형태로 재배열이 일어나 처음 상태보다 도판트 분자가 더 질서있게 배열된 것으로 추측하고 있다.

## 제2절 양이온의 영향

전기전도성 고분자인 폴리피롤은 전기화학적으로 충·방전하면 필름의 전기적 중성을 이루기 위해 음이온이 필름 안팎으로 출입한다(21-23). Diaz등은 작은 음이온을 전해질로 사용하여 폴리피롤 필름을 중합하여 충·방전시킬 경우 이 반응은 필름 속에서 도판트의 이동도에 의존함을 보고했다(23). 한편, Honda등은 sodium polystyrene sulfonate와 같은 고분자 도판트로 도핑한 필름은 충·방전반응시 필름속의 고분자 음이온의 이동이 어려워 필름 밖으로 빠져 나오지 못하고, 대신 나트륨등과 같은 양이온이 폴리피롤 필름의 안팎으로 움직이며 충·방전반응을 조절하는 "전하조절 막(charge controlled membrane)" 개념을 보고했다(35). 전 보고서(34)에서 언급한 바와 같이 NaDS이온을 사용하여 얻은 필름은 긴 지

방쪽 사슬을 가진 도판트인 DS가 가소제 역할을 하므로 NaCl, TBACl<sub>0</sub>등을 전해질로 사용하여 얻은 필름보다 우수한 기계적 성질 및 물리적 특성을 나타낼 뿐만 아니라 수용액을 용매로 사용하므로 실제의 필름 제조에 장점이 있고, 또한 충전·방전반응시 일반적으로 알려진 것과 같은 C1<sub>0</sub>등과 같은 작은 음이온에 의해 전기적 중성이 되는 것과 달리 DS음이온이 필름 밖으로 빠져나오지 못하고, 대신 Na<sup>+</sup> 양이온에 의해 전기적 중성이 됨을 밝혔다 (21). 이 절에서는 NaDS/수용액에서 폴리피롤을 중합하여 충전·방전 반응조의 양이온의 크기를 변화시켜 가며 양이온의 크기에 충전·방전반응에 미치는 영향을 CV기법으로 관찰하였고, 또한 폴리피롤 필름 안에서 양이온들의 확산계수를 chronoamperometry (CA)기법으로 측정하였다.

그림 4-(a-d)는 TBAOH, TEAOH, TMAOH, NaOH에서 주사속도를 20~90mV/s로 변화시키면서 얻은 CV곡선(cyclic voltammogram)이다. Na, TMA, TEA, TBA 순서로 양이온의 분자량이 증가함에 따라 산화·환원피크가 감소한다. 또한, 산화피크 전위도 양의 방향으로 이동한 것을 볼 수 있다. NaOH를 전해질로 이용한 경우에는 환원전류가 매우 좁은 전위 영역에서 날카로운 피크를 이루지만 양이온의 분자량이 증가함에 따라 매우 넓은 분포를 가진 피크를 이루며, 또한 환원 피크의 날카로움도 감소한다. 이러한 결과는 양이온의 분자량이 증가함에 따라 이온의 이동도가 감소하기 때문이다.

그림 4의 산화반응 이후의 약 +0.5V에서의 전류는 Scrosati

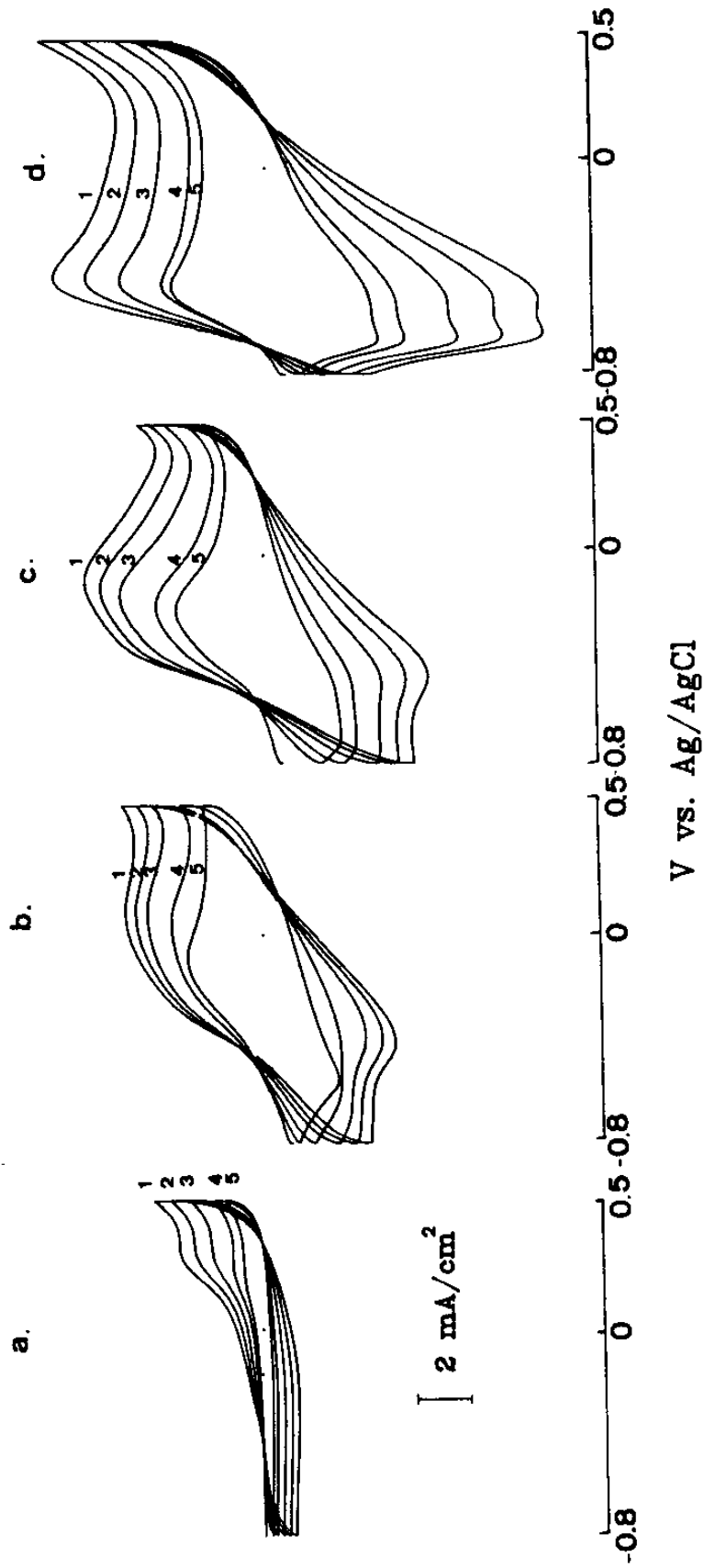


Fig. 4. Scan rate dependences of CVs for polypyrrole films prepared in NaDS/water. Electrochemical experiments were performed in TBAOH(a), TEAOH(b), TMAOH(c) and NaOH(d) with scan rates, 20–90 mV/s.

(36)등에 의해서 전기이중층 (electrical double layer)에 충전되는 전류로 밝혀졌는데, Na에서 TBA로 분자량이 증가함에 따라 충전 전류가 급격히 감소한다. 이러한 현상은 전기이중층에 배열되는 충전전하량은 폴리피롤 필름의 도핑레벨의 의존함을 의미한다.

그림 5는 주사속도가 그림 4의 산화피크전류에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Na에서는 TBA이온으로 양이온의 분자량이 증가함에 따라 선의 모양이 직선에서 곡선으로 변한다. 일반적으로 전기화학적 산화·환원반응은 전자전이 과정과 반응물의 확산과정 (이 경우는 도판트인 DS 음이온과 전기적 중성을 이루는 양이온)으로 나누어지며, 전자전이과정이 산화·환원반응의 율속단계이면 피크전류는 주사속도의 1승에 비례하지만 확산에 의하여 율속되면 피크 전류는 주사속도의 1/2승에 비례한다(37). 따라서, NaOH에서는 Na이온의 확산과정보다 전자전이과정이 더 크게 반응을 율속하며, TBAOH에서는 TBA이온의 확산에 의해 모든 전기화학적 과정이 율속됨을 알 수 있다.

그림 6는 폴리피롤 필름속에서 양이온의 확산계수를 구하기 위하여 NaOH, TMAOH, TEAOH, TBAOH를 포함한 수용액에서 전위를  $-0.8V$ 에서  $+0.2V$ 까지 단계함수로 인가하여 얻은 CA 그림이다. 양이온의 분자량이 증가함에 따라 피크의 날카로움은 물론 강도가 감소된다. 이러한 경향은 피크가 양이온의 크기에 의존함으로 당연한 현상이다. 그림 7은 확산계수를 정량적으로 구하기 위해서 피크의 절정을 실제적 영시간으로 간주하고 전류와 시간의  $-1/2$ 승 관계를 나타낸 cottrell 그림이다(38). 전류의 초기값 부분의 데이터

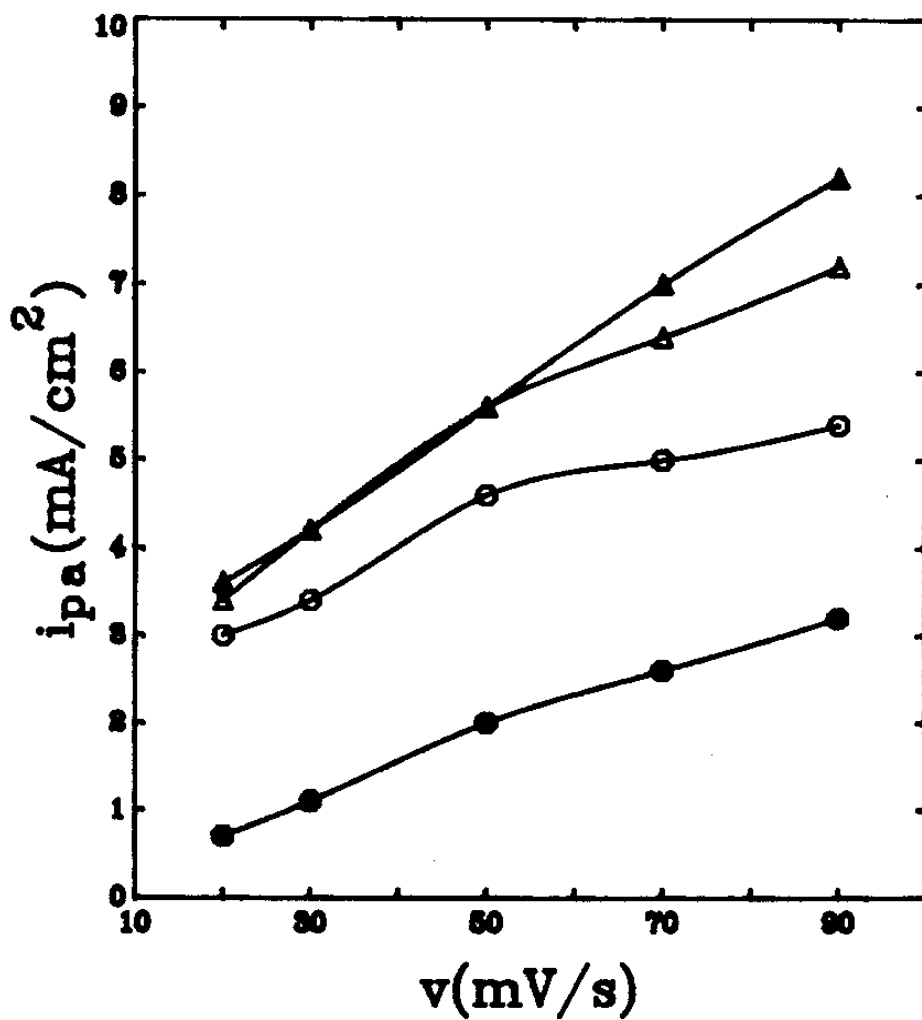


Fig. 5. Relationship between peak currents,  $i_{p,a}$ (Na,  $\blacktriangle$ ),  $i_{p,a}$ (TMA,  $\triangle$ ),  $i_{p,a}$ (TEA,  $\circ$ ),  $i_{p,a}$ (TBA,  $\bullet$ ) and scan rates.

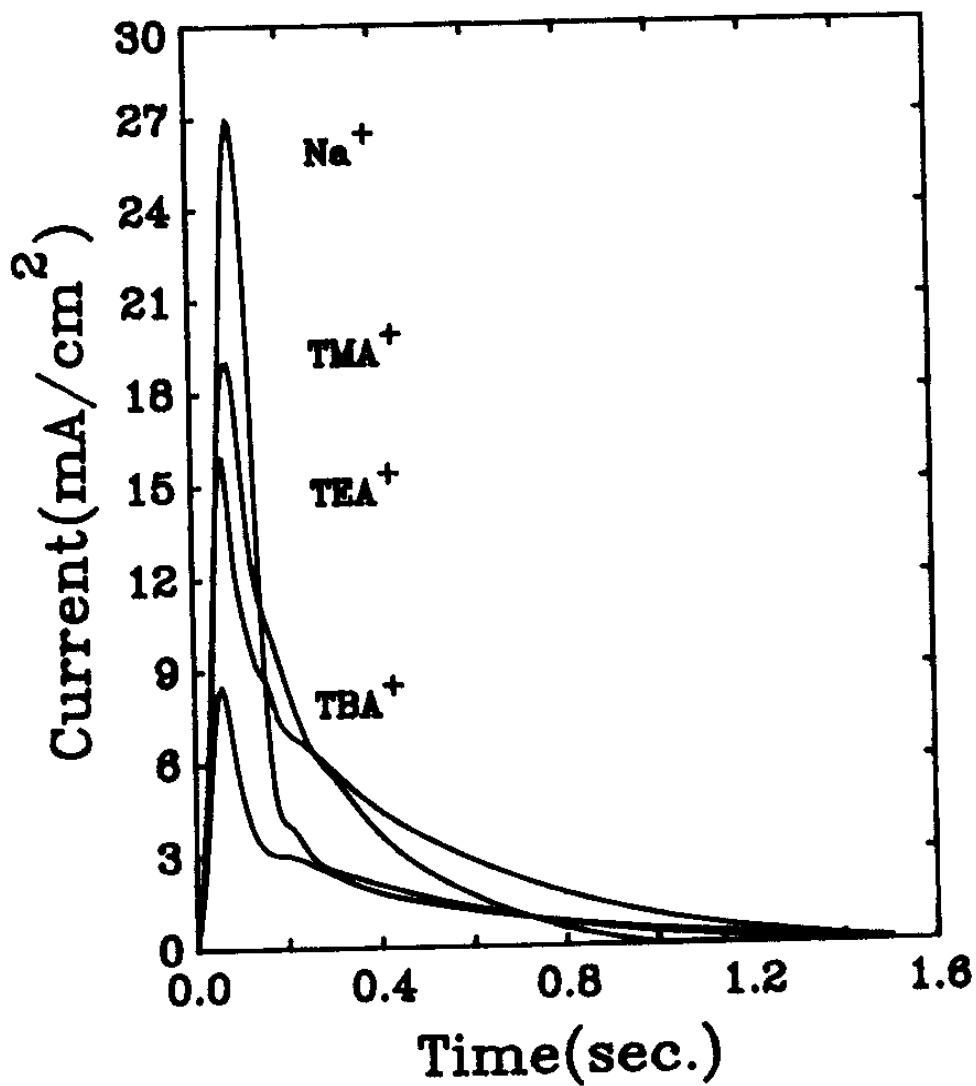


Fig. 6. Chronoamperograms of polypyrrole films prepared in NaDS /water. Electrochemical experiments were performed in TBAOH, TEAOH, TMAOH and NaOH.

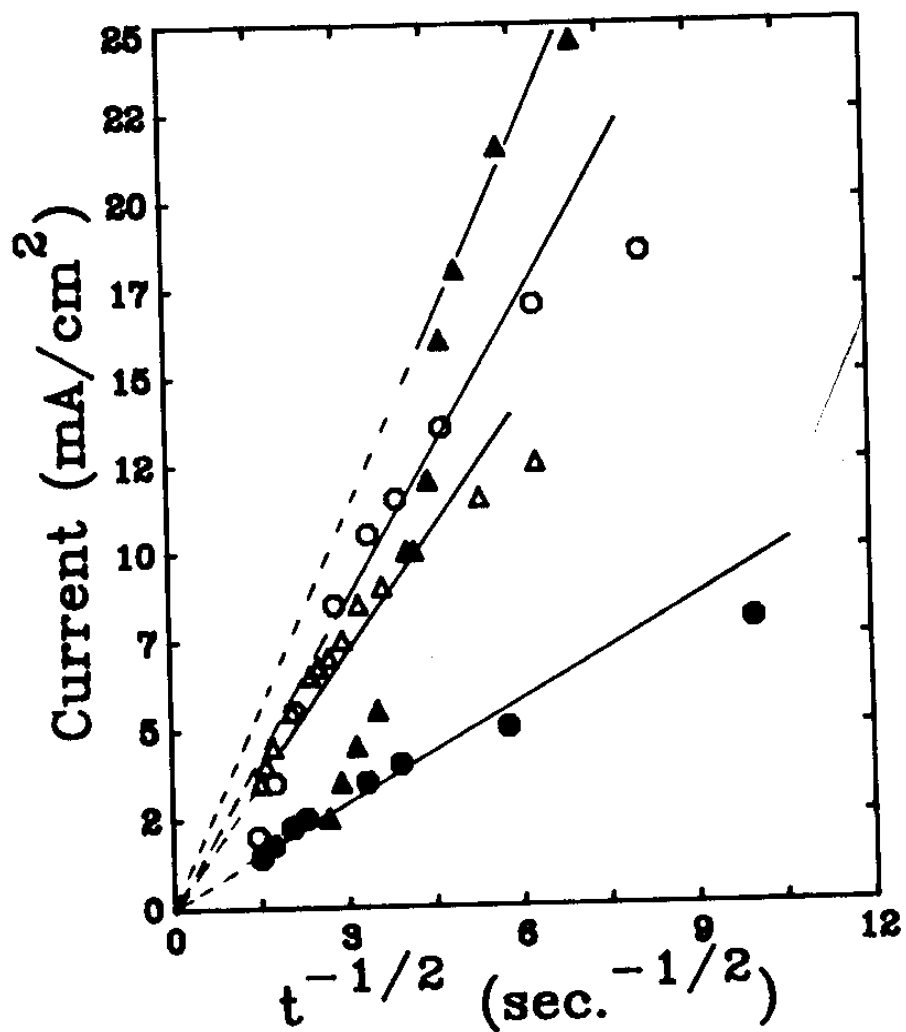


Fig. 7. Cottrell plots for chronoamperograms, Na(▲), TMA(○), TEA(△) and TBA(●), respectively.

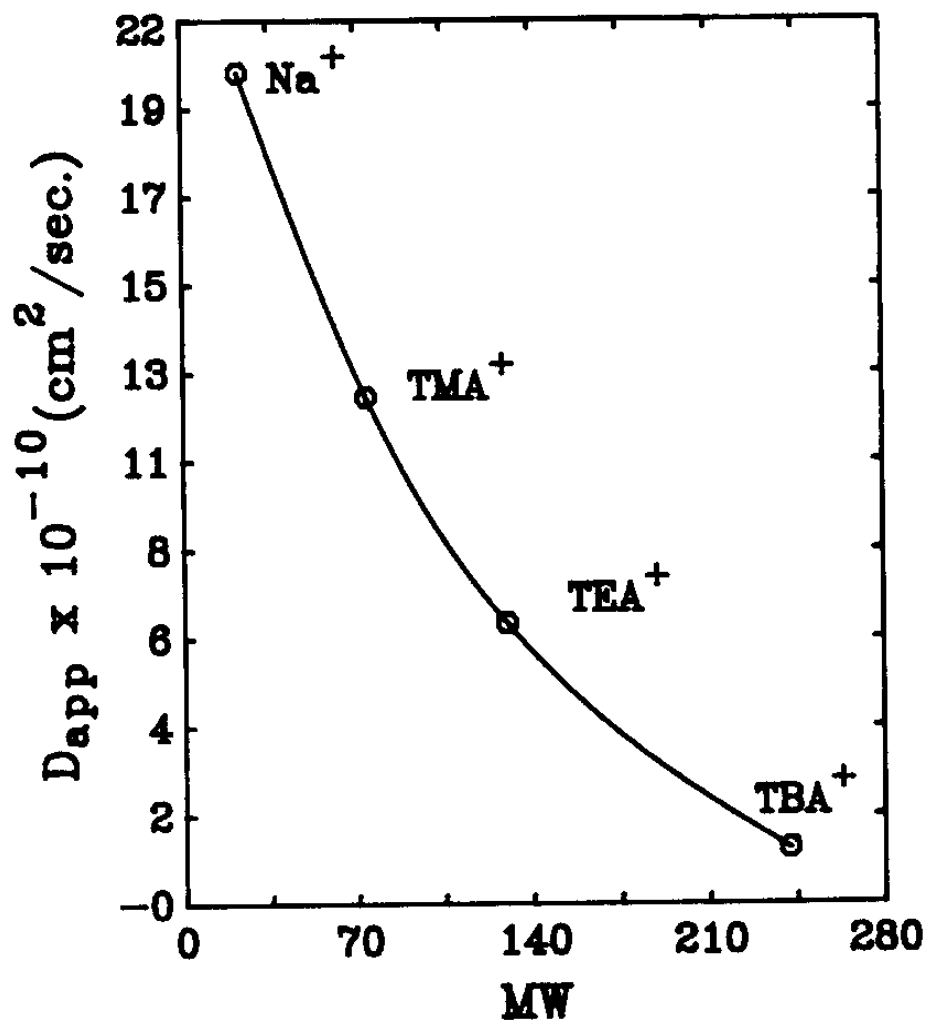


Fig. 8. Relationship between apparent diffusion coefficients and cation size.



들은 원점과 거의 직선을 이루지만 시간이 증가함과 양이온의 분자량이 감소함에 따라, 원점과의 직선에서 벗어난다. 이러한 전반적인 경향은 Murray등이 확산계수를 구하기 위해 얻은 cottrell그림과 매우 유사하다 (38). 이 그림의 기울기가 cottrell식

$$i = \frac{nFA\sqrt{DC}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}}$$

에서  $nFA\sqrt{DC}/\sqrt{\pi}$ 이다. 여기서,  $nFAC$ 는  $Q/L$ 와 같고 한계전하량  $Q$ 와 필름의 두께  $L$ 은 알 수 있는 값임으로 확산계수  $D$ 를 구할 수 있다. 확산계수와 분자량과의 관계를 그림 8에 나타냈다. 양이온의 분자량이 증가함에 따라 확산계수가 감소하는데 이러한 경향은 CV곡선과 일치한다.

### 제3절 복합필름의 충·방전특성

폴리피롤을 비롯하여 전도성 고분자는 일반 고분자가 부도체인것에 비해 높은 전기 전도도를 나타내지만 기계적특성이 매우 취약한 결점을 가지고 있다. 폴리피롤을 이차전지의 음극재료로 응용하기 위해서는 높은 도핑레벨 뿐만아니라 좀더 우수한 기계적 특성이 요구된다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 폴리피롤을 poly(vinylchloride), poly(vinylalcohol), polyimide 및 나피온등과 복합필름화 하는 일련의 노력이 진행되어 왔다(39). Yonoyama등은 나피온과

복합필름을 만든 경우 나피온에 고분자 사슬에 화학적으로 결합된 sulfonate음이온이 도판트 역할을 하며, 이 복합필름을 충전·방전시 킵 경우 본 연구실에서 지금까지 연구해온 NaDS계와 전기화학적 현상이 매우 비슷한 현상을 보고 했다(21-23). 전보고서(34)에서 NaDS 또는 TBADS계에서 폴리피롤을 중합하여 NaDS를 전해질로 사용하여 수용액에서 충·방전시킨 경우보다 TBADS를 전해질로 사용한 AN에서 매우 높은 도핑레벨 및 전기화학적 가역성을 나타내지만 활성도가 급격히 감소하였다. 활성도 감소원인은 충전·방전 반응이 순환적으로 계속 진행되면서 전해질의 용매와 폴리피롤의 반응 또는 폴리피롤 자체의 가교반응등과 같은 화학적 변화 보다는 폴리피롤 필름속에 있는 DS 도판트가 방전반응을 하는 동안 전해질 용매로 빠져나간후 폴리피롤 필름속의 큰 음이온이 빠져나간 자리에 공동이 생겨 폴리피롤 층이 더 좁게 밀착되어 작은 무기 음이온 도판트와 달리 가역적으로 필름 안밖으로 출입하지 못하여 전기적 중성을 이루지 못하기 때문으로 활성도가 감소하는 것으로 추론하였다. 이 절에서는 도판트의 이동에 따른 활성화도 감소를 관찰하기 위하여 백금전극에 약  $2.5\mu$ 의 나피온을 코팅한 후 충·방전 횟수에 따른 활성화도 감소를 관찰하였다. 또한, NaDS계에서 0.2V에서 넓게 분포한 산화전류가 DS 도판트의 흡착에 의한것 인지를 분석하고 NaDS계와 비교하였다.

그림 9-a는 나피온을 코팅한 백금전극을 사용해서  $\text{NaClO}_4$ /수용액에서  $1\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전하량으로 폴리피롤을 중합하고 같은 전해질에서 주사속도를  $20\sim 90\text{mV}/\text{s}$ 로 변화시키면서 얻은 CV곡선이다. 나피

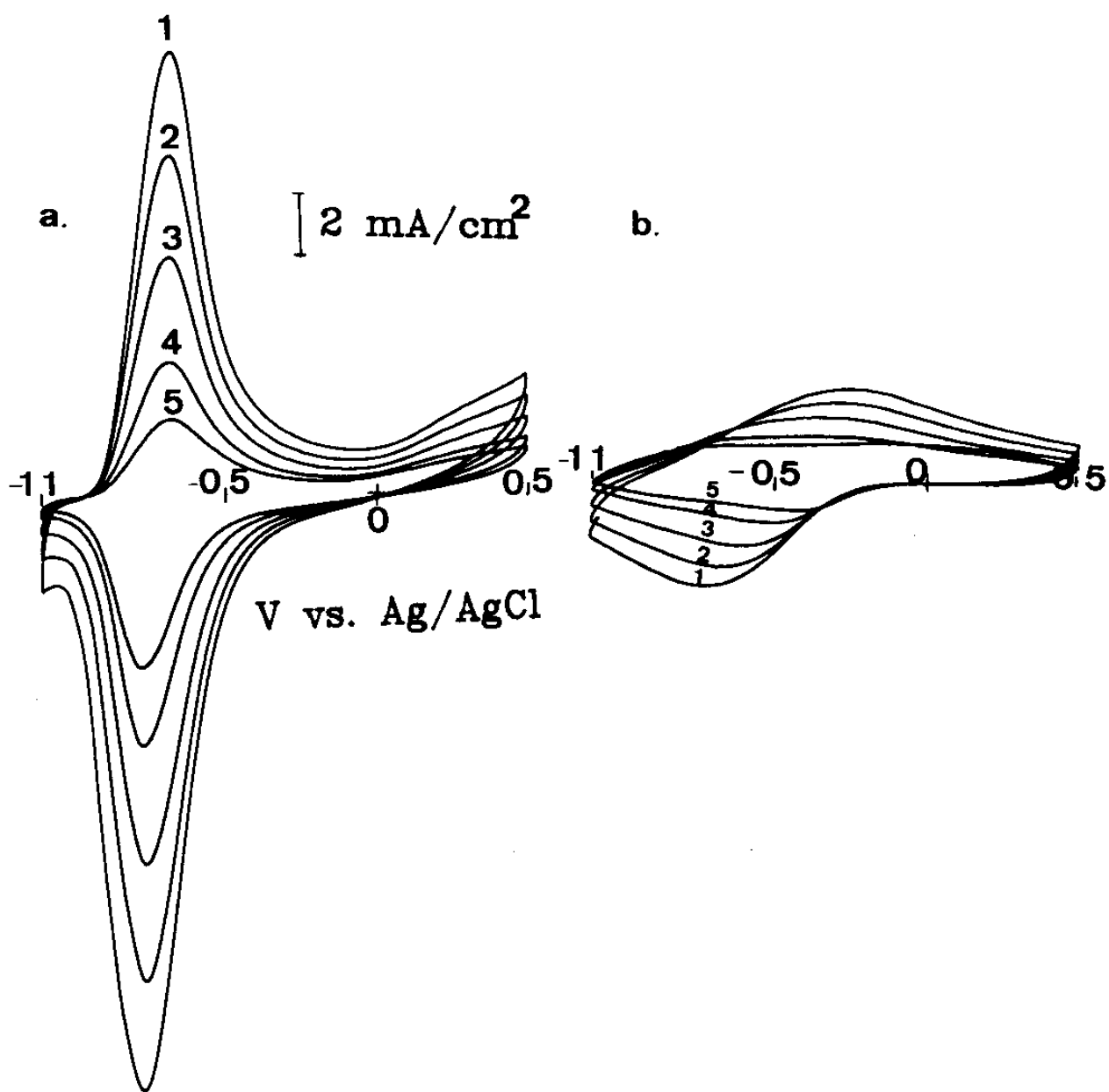


Fig. 9. Scan rate dependences of CVs for polypyrrole-Nafion(a) and polypyrrole films prepared in  $\text{NaClO}_4$ . Electrochemical experiments were performed in  $\text{NaClO}_4/\text{water}$  with scan rates, 20–90 mV/s.

온을 코팅하지 않고 중합한 그림 9-b 보다 매우 높은 도핑레벨과 전기화학적 가역성을 나타낸다. 이러한 현상은 나피온을 코팅한 경우 나피온에 화학적으로 결합되어 있는 sulfonate음이온이 도판트 역할을 하고 충·방전 반응시 고분자 이므로 필름밖으로 빠져나오지 못하고 대신 전해질 용액에서 Na 양이온이 필름의 전기적중성을 이루기 위하여 필름안으로 들어간다. 그러나, 나피온을 코팅하지 않은 필름에서는 ClO<sub>4</sub>음이온에 의해 전기적 중성이 된다. 따라서, 이러한 전기화학적 차이는 필름안에서 충·방전 반응시 필름의 전기적 중성을 유지하는 이온의 이동도가 나피온을 코팅한 필름에서 빠른 속도론적 거동을 나타냄을 의미한다. 이러한 결과는 Yonoyama등이 보고한 현상과 일치한다(39).

그림 9에서 이온의 충·방전 횟수에 따라 필름의 활성화도에 미치는 영향을 그림 10에 나타내었다. 나피온을 코팅한 경우 (a)는 100회이상 충·방전을 시킨 경우에도 비교적 높은 반응성을 유지하고 있지만 나피온을 코팅하지 않은 경우 (b)는 거의 충전전류만을 나타낸다. 따라서, 충·방전 반응시 음이온에 의해 필름이 전기적 중성이 될 때 보다도 도판트가 필름 밖으로 빠져나오지 못하고 대신 양이온에 의해 필름이 전기적 중성이 될때가 더 안정함을 알 수 있다. 이러한 현상은 폴리피롤 고분자 층의 형태학이 보다 안정하게 유지되기 때문일 것으로 믿어진다.

그림 11-a는 폴리피롤을 NaDS에서 중합한 후 TBADS/AN에서 활성화도가 감소하는 원인을 규명하기 위하여 충·방전 횟수에 따라 안정성을 관찰하였다. 1회에서는 높은 도핑레벨 및 전기화학적 가

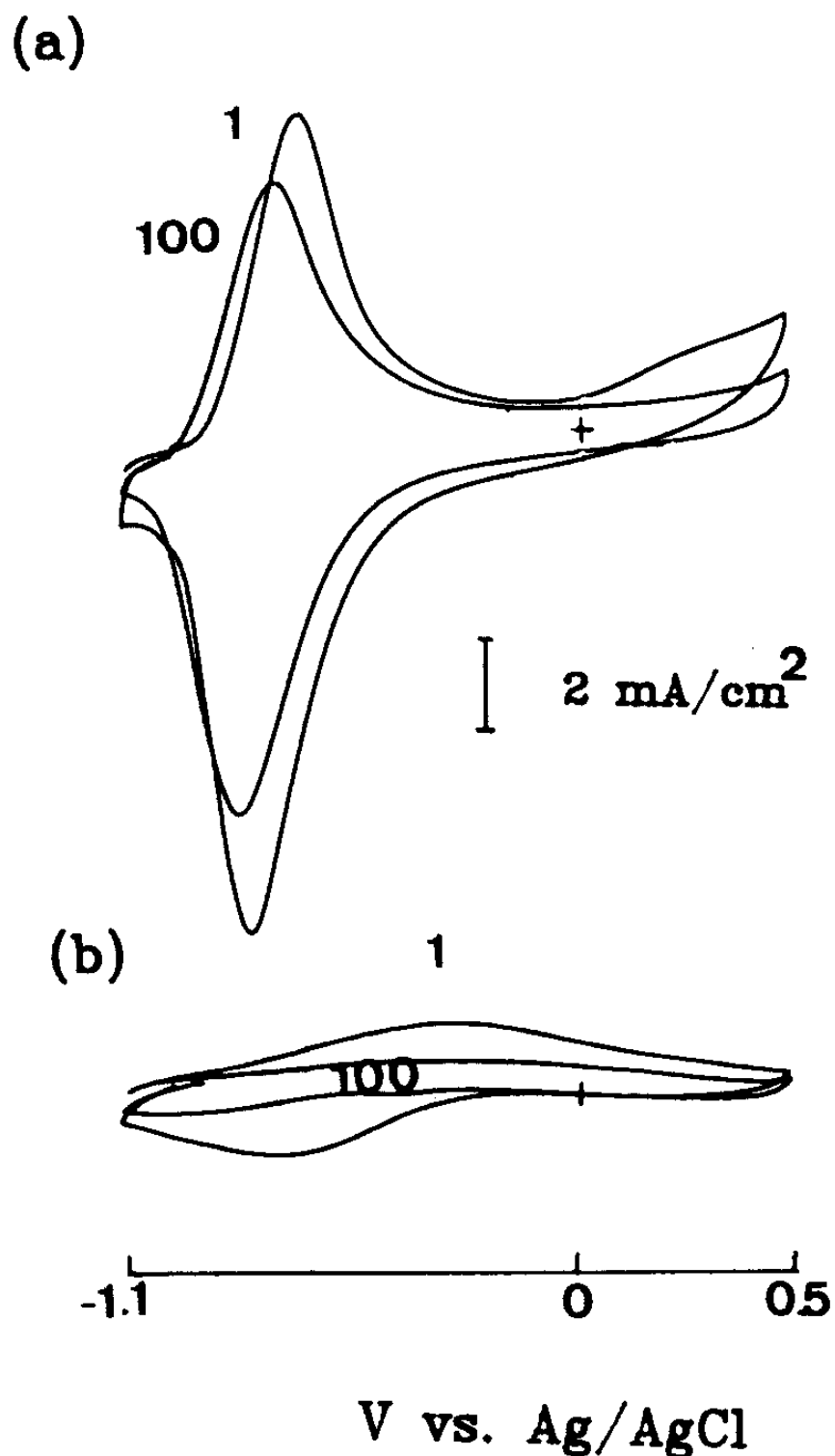


Fig. 10. Relationship between peak currents and cyclic numbers for polypyrrole-Nafion(a) and polypyrrole alone(b). Electrochemical experiments were performed in NaClO<sub>4</sub>/water with scan rate 50 mV/s.

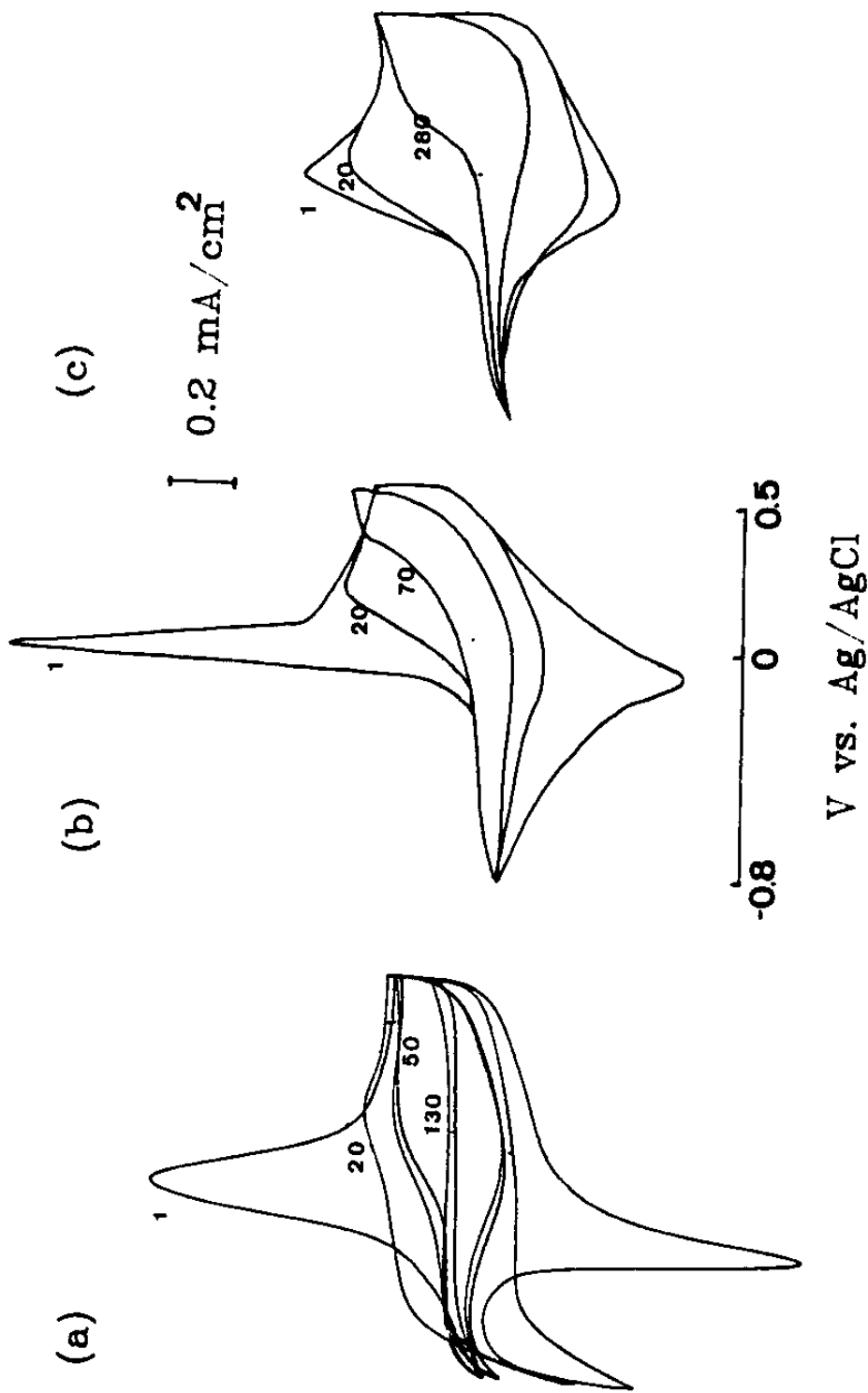


Fig. 11. Cyclic number dependences of CVs for polypyrrole films prepared in NaDS(a), Nafion coating (b) and Nafion as electrolyte/water(c). Electrochemical experiments were performed in TBADS/AN with scan rate 50 mV/s.

역성을 나타내지만 약 20회 순환시키면 활성도가 급격히 떨어진다. 백금전극에 나피온을 코팅하고 같은 방법으로 얻은 그림 11-b에서는 환원전류가 그림 11-a보다 넓게 분포하지만 20회 충·방전시킨 후 그림 8-a보다 산화피크가 좀더 뚜렷이 유지하고 있다. 그림 11-c는 나피온의 이온전도도가 수용액에서 매우 작지만 전류밀도를  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서 그림 11-a,b의 경우와 같은 전하량으로 중합한 후 같은 방법으로 충·방전시켜 얻은 CV곡선이다. 그림 11-a,b에 비해 매우 충·방전반응이 떨어지지만 1회와 20회의 CV곡선의 모양이 그림 11-a,b와 비교해서 큰 차이가 없다. 이러한 경향은 산화피크의 순환횟수에 대한 의존성을 나타낸 그림 12에서 뚜렷이 볼 수 있다. 만일 활성화도 감소의 주된 원인이 친핵성인 OH와 폴리피롤 플라론과 반응 또는 폴리피롤의 가교반응등 화학적 변화에 주된 원인이 있다면 활성화도 감소의 경향이 모두 비슷하거나 같아야 한다. 따라서, 이러한 차이는 화학적 변화, 가령 폴리피롤 층의 구조밀도 증가에서 찾아야 할 것이다. 따라서, 그림 8-a경우 활성도가 급격히 감소하는 경우 도판트인 DS음이온이 방전반응시 폴리피롤 필름속에서 필름의 전기적 중성을 유지하기 위해 전해질 용액 밖으로 빠져나간 후 폴리피롤속의 DS도판트에 자리에 빈 공간이 생겨 폴리피롤 층이 점차적으로 더 좁게 밀착되어 충전반응시 전해 용액 밖으로 나간 DS도판트가 가역적으로 필름안으로 들어오지 못하므로 활성도가 감소할 것이다. 그러나, 그림 11-c는 sulfonate 음이온이 고분자 사슬에 화학적으로 결합되어 방전반응시 필름의 전기적 중성을 유지하기 위해 전해 용액속에 있는 TBA양이온이 음이온이 빠져나온

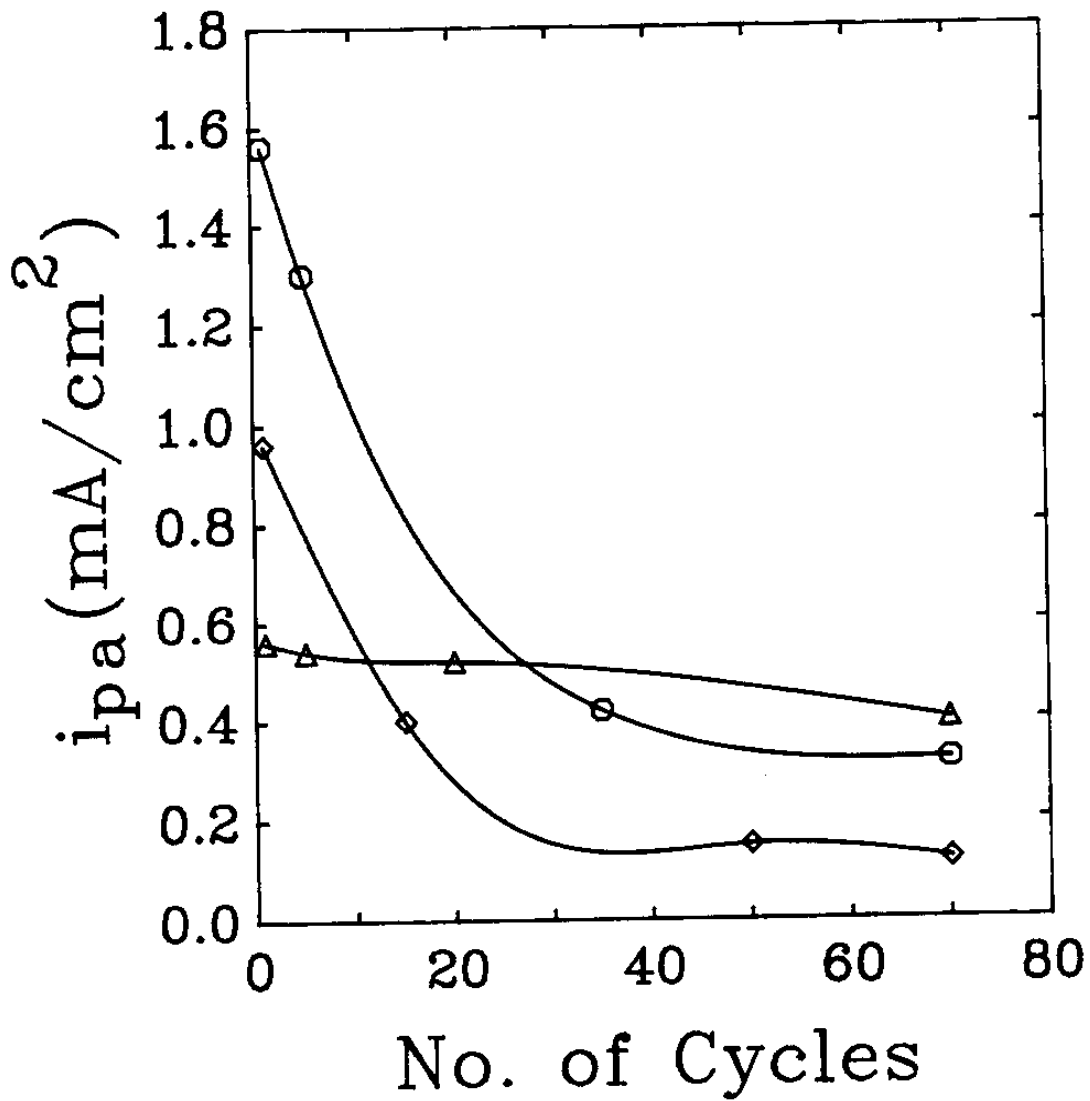


Fig. 12. Cyclic number dependences of peak currents for polypyrrole films prepared in NaDS(□), Nafion coating(○) and Nafion/water(△). Electrochemical experiments were performed in TBADS/AN with scan rate 50 mV/s.



공간이 없으므로 조밀한 폴리피롤 필름 안으로 들어오게 되므로 확산이 어려워 전류가 작고 비가역현상을 나타낸다. 그러나, 필름의 형태학은 안정하게 유지되어 이온이 1회때와 같이 폴리피롤 필름속으로 이동할 수 있는 분위기를 만들어 줌으로 충전·방전이 더 지속적으로 유지된다. 또한 그림 11-b는 그림 a와 그림 b의 중간적 현상을 나타내는 것은 이러한 설명을 뒷받침 한다.

지금까지 NaDS 및 나피온을 코팅하거나 나피온 자체를 전해질로 사용하여 얻은 필름을 충·방전시킨 경우 폴리피롤의 전기적 중성을 유지하기 위해 일반적으로 작은  $C_{10}$ 등과 같은 무기음이온에서 얻은 폴리피롤 달리 Na등과 같은 양이온에 의해 전기적 중성이 됨을 알 수 있었다. 그림 13-a는 나피온을  $2.5\mu$ 로 코팅한후 NaDS를 전해질로 사용하여  $1C/cm^2$  전하량으로 증합한 필름을 NaDS수용액에서 주사속도를  $20\sim 90mV/s$ 로 변화시키면서 얻은 CV그림이다. 그림 13-b의 나피온을 코팅하지 않고 같은 방법으로 얻은 CV 그림과 비교하여 매우 비슷한 점이 있다. 첫째, 산화 및 환원 피크전위가 같으며 그 차가 매우 작고, 또한 산화 및 환원 피크전류의 비가 거의 1을 나타낼 뿐아니라 그림 14에서와 같이 산화피크 전류가 주사속도에 비례한다. 따라서, 이 두곡선은 모두 전기화학적으로 가역적 현상을 나타낸다고 할 수 있다. 둘째, 일반적으로 많이 연구되어온  $C_{10}$ 등·무기음이온에서 얻은 필름과 비교하여 매우 높은 도핑레벨 및 가역적 현상을 나타낸다. 이러한 현상은 필름을 증합할 때 계면활성제인 DS 음이온의 긴 유기사슬이 전 년도에 보고한 바 (34)와 같이 폴리피롤의 미세구조를 매우

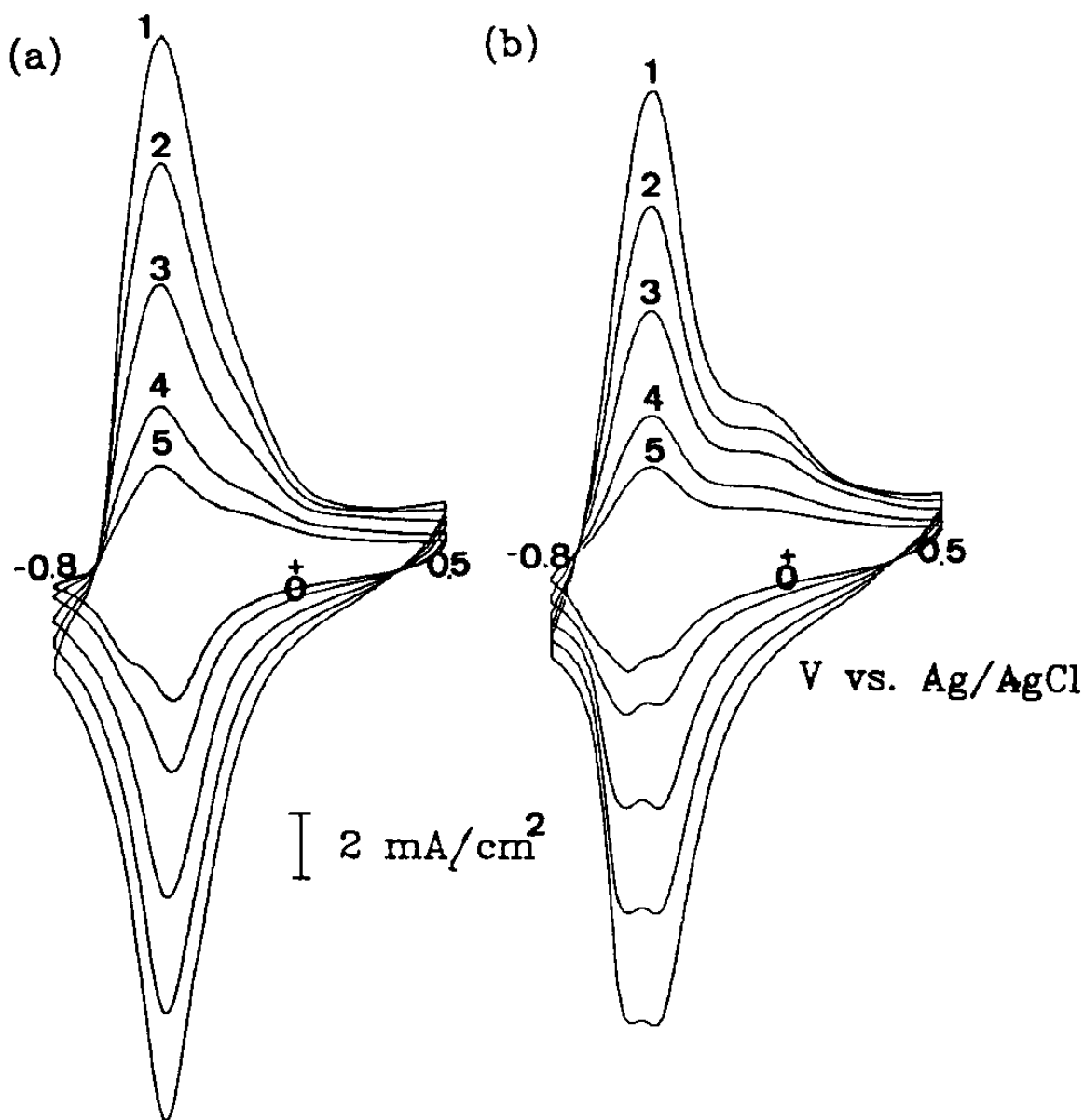


Fig. 13. Cyclic/number dependences of CVs for polypyrrole films prepared in Nafion coating(a) and NaDS/water(b). Electrochemical experiments were performed in NaDS/water with scan rates, 20–90 mV/s.

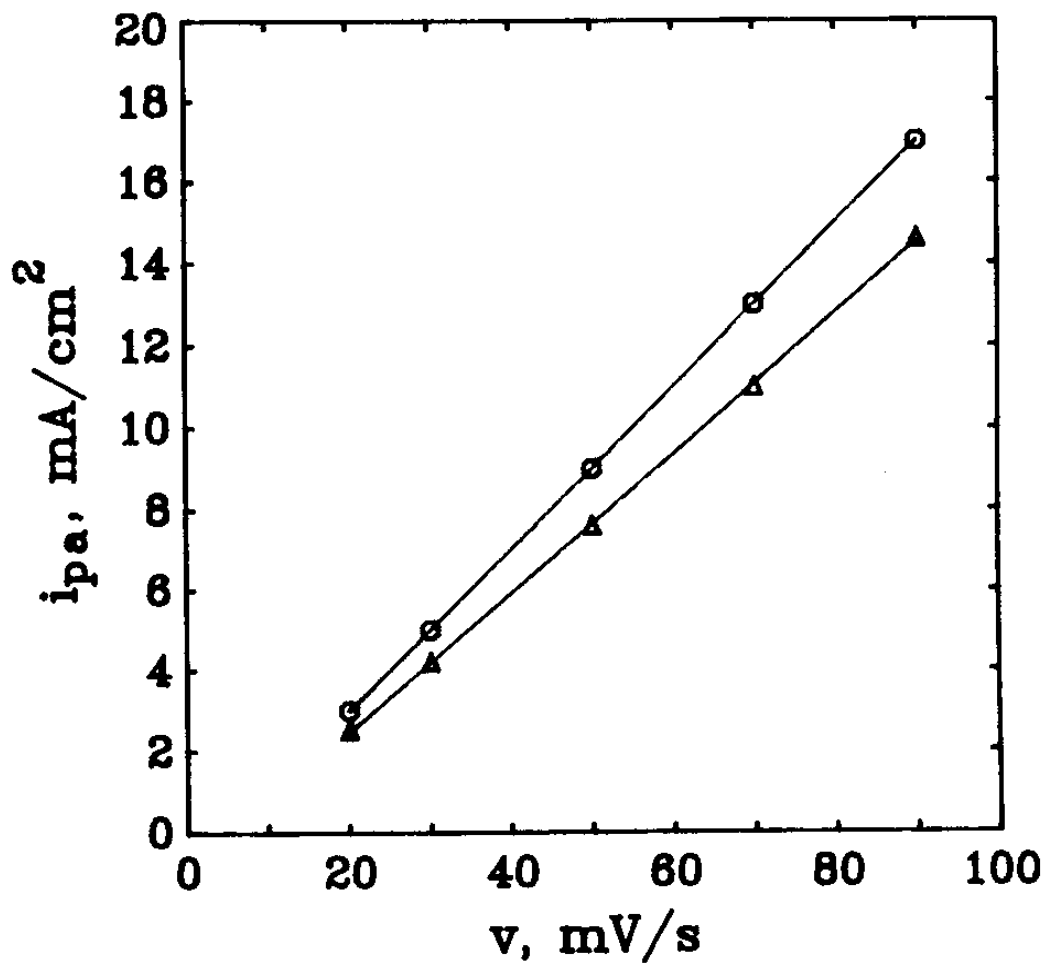


Fig. 14. Relationship between peak currents( $i_{p,a}$ ) and scan rates for polypyrrole films prepared in Nafion coating( $\circ$ ) and NaDS/water( $\Delta$ ).

다공성으로 만들어 충·방전반응시 전기적 중성을 유지하기 위하여 Na양이온이 폴리피롤 필름안으로 쉽게 들어 올 수있도록 만들기 때문으로 생각한다. 이와같은 유사함과 아울러 그림 13-b의 약 0V 근처의 매우 넓게 분포한 산화전류가 그림 13-a에서는 매우 작은것이 다른 특징이다. 그림 13-b의 이 피크 전류는 전해용액속의 DS 음이온의 흡착에 의한 것으로 믿어지며, 그림 13-a에서는 나피온 필름속에 sulfonate음이온이 충분한 양이 있으므로 적게 흡착된 것으로 생각한다.

#### 제4절 적층필름의 충·방전 특성

폴리피롤을 중합할때 사용할 때 사용하는 전해질은 충·방전 반응의 열역적 특성 및 속도론에 매우 큰 영향을 미친다. 가령, NaDS를 전해질로 사용하여 폴리피롤을 중합한 경우 앞절에서 설명한 바와 같이 산화피크전위가  $-0.43V$ 에서 나타나며 그 반응이 매우 가역적이지만 TBACl를 전해질로 사용하여 필름을 중합한 경우 산화피크전위는 그림 15에서 볼 수 있듯이 약  $0.3\sim 0.4V$ 에서 넓게 분포되어 나타나며 매우 비가역적이다. 그러나, 만일 한 전해질에서 필름을 중합한 후 연속적으로 그 필름위에 또 다른 전해질을 사용해서 필름을 중합하는 방법으로 폴리피롤 적층필름을 만들어 충전·방전을 시키면 각각의 특성이 동시에 나타나 반응량이 증가하는지 또는 전기화학적 특성이 향상되는지, 그렇지 않으면 떨어지는지등을 조사하는 것은 매우 흥미있는 연구가 될 것이다.

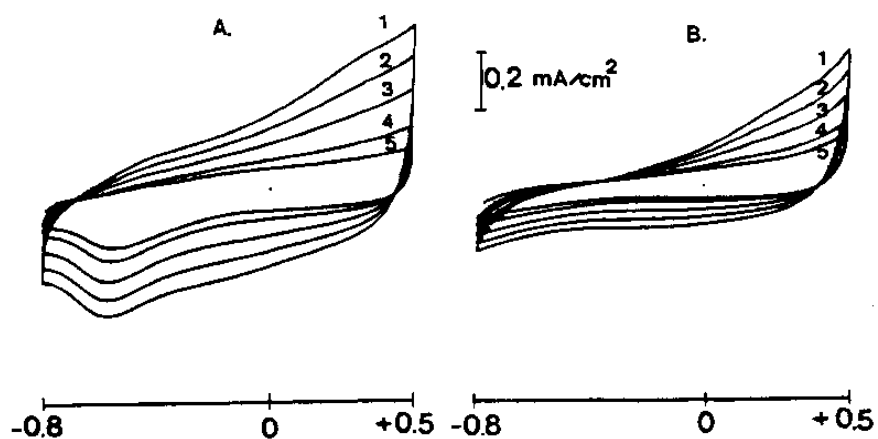


Fig. 15. Scan rate dependences of CVs for polypyrrole film prepared TBACl in aqueous solution with  $50 \text{ mC/cm}^2$ . CVs were obtained in NaCl/water(A) and TBACl/water(B) with scan rates  $20-90 \text{ mV/s}$ .

그림 16-a는 적층필름의 충전 방전특성을 조사하기 위하여 수용액에서 NaDS를 전해질로 사용해서  $25 \text{ mC/cm}^2$ 의 전하량으로 필름을 중합한 후 연속적으로 TBACl를 전해질로 같은 양의 전하량으로 폴리피롤 적층 필름을 합성한 후 NaCl를 포함한 수용액에서 충·방전특성을 조사한 것이다. NaDS로 만든 필름층은 충·방전시 필름의 전기적 중성을 이루기 위하여 DS도판트가 필름밖으로 빠져 나오지 못하고 대신 전해용액의 Na양이온에 의해 전기적 중성이 되고, TBACl를 전해질로 사용하여 중합한 필름층은 Cl음이온에 의해 전기적 중성이 될 수 있으므로 NaCl를 수용액에서 전해질로 사용하여 충·방전시켰다. 그림 16-a에서  $-0.4\text{V}$ 와  $0.4\text{V}$ 전위 사이에 두개의 뚜렷한 산화피크를 관찰할 수 있고, 환원피크전류는 약  $-0.6\text{V}$ 에서 매우 날카롭게 하나로 나타난다. 폴리아닐린과 폴리싸이펜 등에서는 하나 이상의 산화피크를 나타나서 이러한 현상을 규명하기 위한 연구가 아직도 활발히 진행되고 있다. 하지만, 폴리피롤에서도 그림 16-a의 CV곡선과 같이 뚜렷한 두개의 산화피크가 관찰되는 것은 매우 흥미있다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다.  $-0.8\text{V}$ 에서 환원 시킬때 NaDS로 만든 필름은 DS 음이온이 빠져나오지 못하고 대신 전기적 중성을 이루기 위하여 용액 중의 Na양이온이 필름안으로 들어오게 되고, TBACl로 만든 폴리피롤 층에서는 Cl음이온이 필름밖으로 빠져나가 환원상태가 된다. 다시  $-0.8\text{V}$ 에서  $+0.8\text{V}$ 까지 20에서  $90 \text{ mV/s}$ 의 주사속도로 주사하면  $-0.4\text{V}$ 에서 Na양이온이 필름밖으로 빠져나가면서 DS로 도핑된 필름이 산화되고 다시  $+0.4\text{V}$ 에서 전해용액속의 Cl음이온이 필름안으로 들

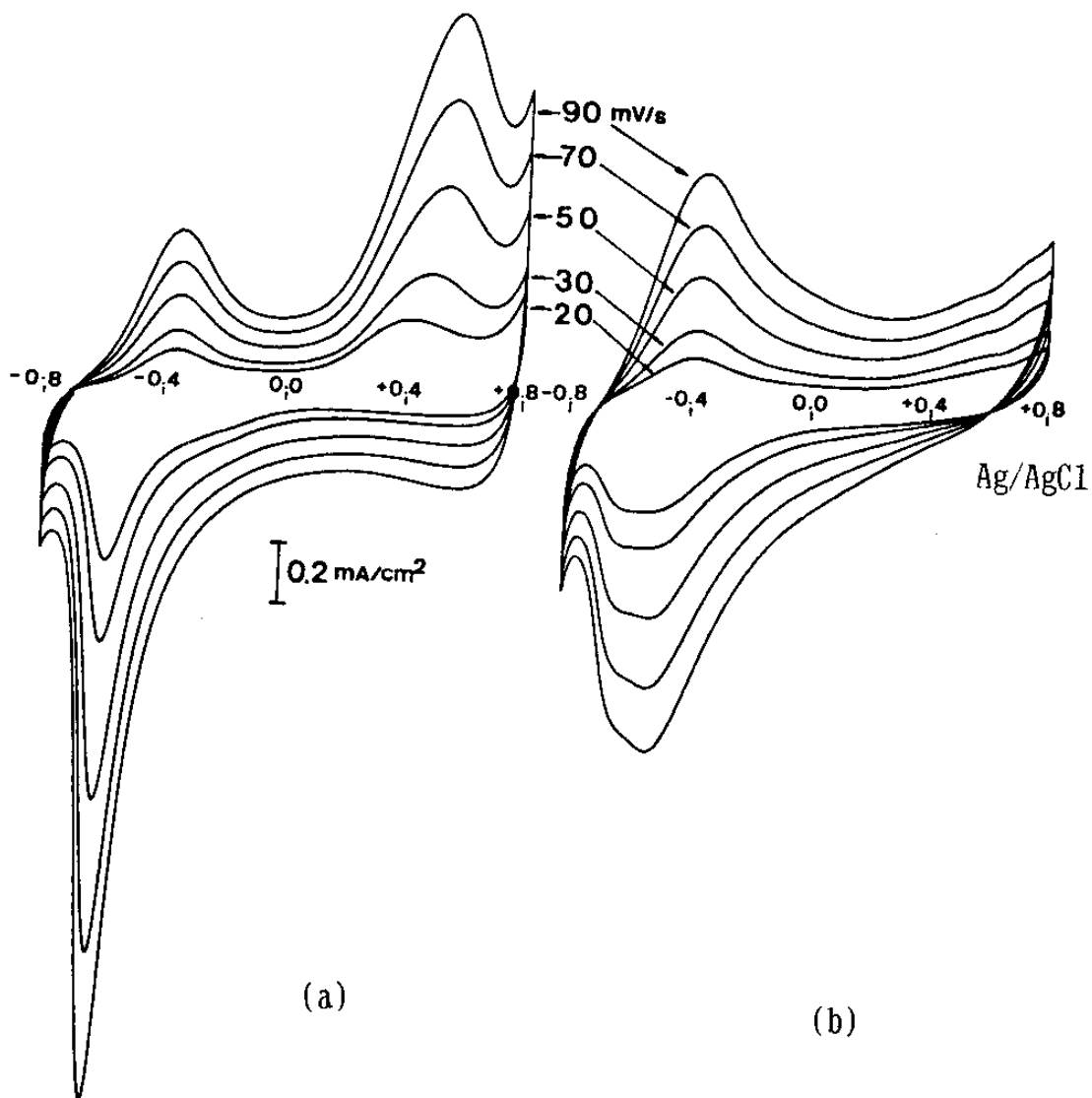


Fig 16. CVs of polypyrrole laminates sequentially prepared in NaDS, and then in TBACl. The electrochemical experiments were performed in (a) NaCl and (b) NaDS.

러 오면서 산화되는 피크가 나타난다. 한편, 그림 16-b는 이 필름을 NaDS에서의 CV곡선에서는 아주 미약한 피크가 나타나는데 이는 DS 음이온이 Cl보다 크기 때문에 필름안으로 들어가기 어렵기 때문이다. 이러한 현상은 그림 11-a의 0.4V에서 피크가 Cl음이온에 의한 것임을 뒷받침 한다. 이 필름을 환원시키면 -0.6V에서 매우 날카로운 피크가 나타나며 이 피크 전위는 NaDS에서 얻은 필름을 NaDS에서 환원시킬 때 나타나는 피크전위와 거의 같고 피크의 정도가 상대적으로 더 크기 때문에 Na양이온이 필름안으로 들어오는 동시에 Cl음이온이 필름밖으로 빠져나가는 복합적인 과정에 의한 환원피크임을 알 수 있다.

그림 17는 그림 16-a의 CV곡선에서 주사속도가 Na 및 Cl이온에 의한 산화 및 환원 피크에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 주사속도가 증가함에 따라 피크전류는 모두 선형으로 증가된다. 따라서, 충전·방전반응은 이온의 확산보다는 전자전이 과정에 더 크게 의존함을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 15에서 볼 수 있듯이 TBACl만을 전해질로 사용하여 얻은 폴리피롤 필름보다 충·방전반응이 더 많이 일어나는데, 이러한 현상은 TBACl에서 폴리피롤이 형성될 때는 백금전극 표면 보다는 오히려 DS로 도핑된 폴리피롤 필름위에 더 양질의 필름이 형성됨을 뜻한다.

그림 18은 필름의 성장면의 형태학이며, 19는 적층필름(그림 19-a)과 TBACl만을 전해질로 사용하여 얻은 필름(그림 19-b)의 단면 형태의 차이를 관찰하기 위한 SEM 사진이다. 매우 다공성인 NaDS필름층 위에 매우 치밀한 TBACl필름이 적층됨을 확인 할



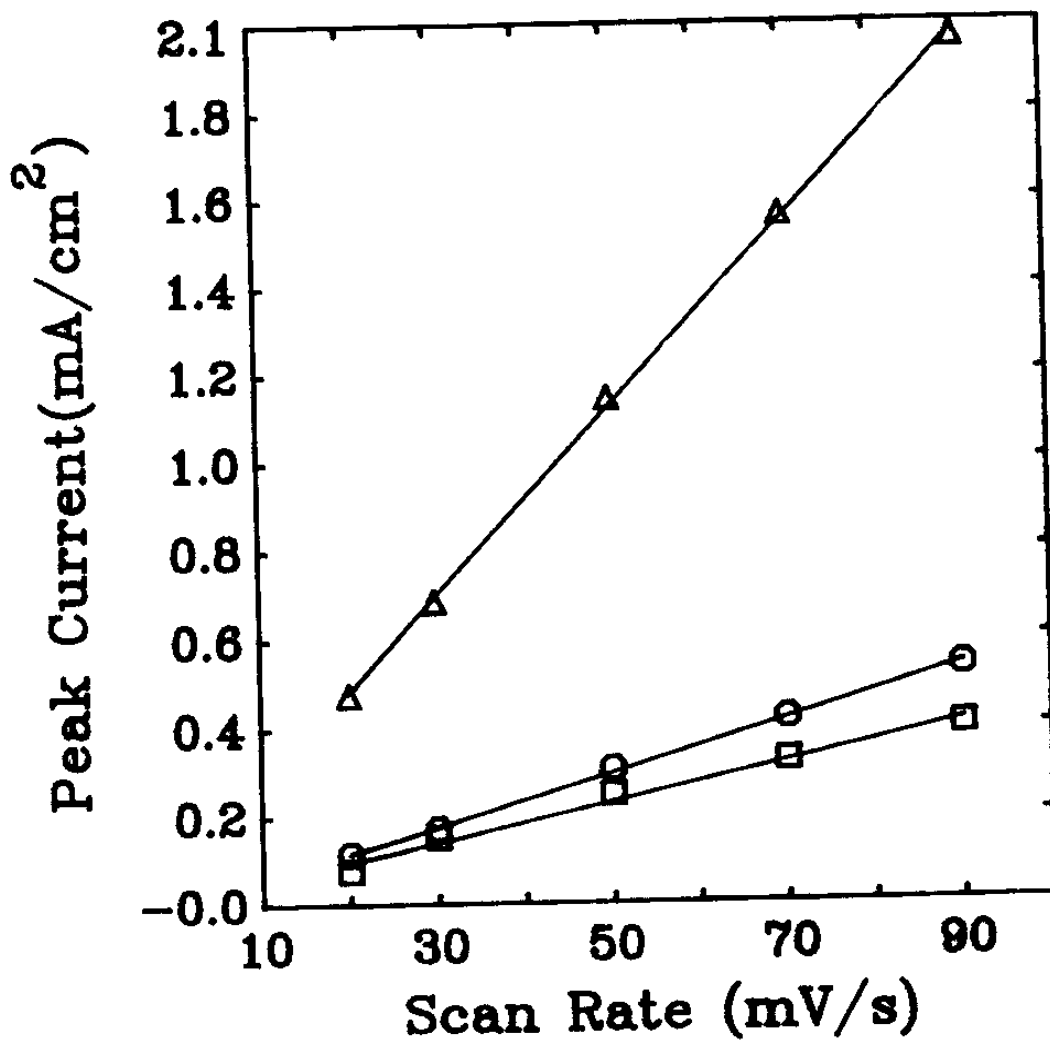
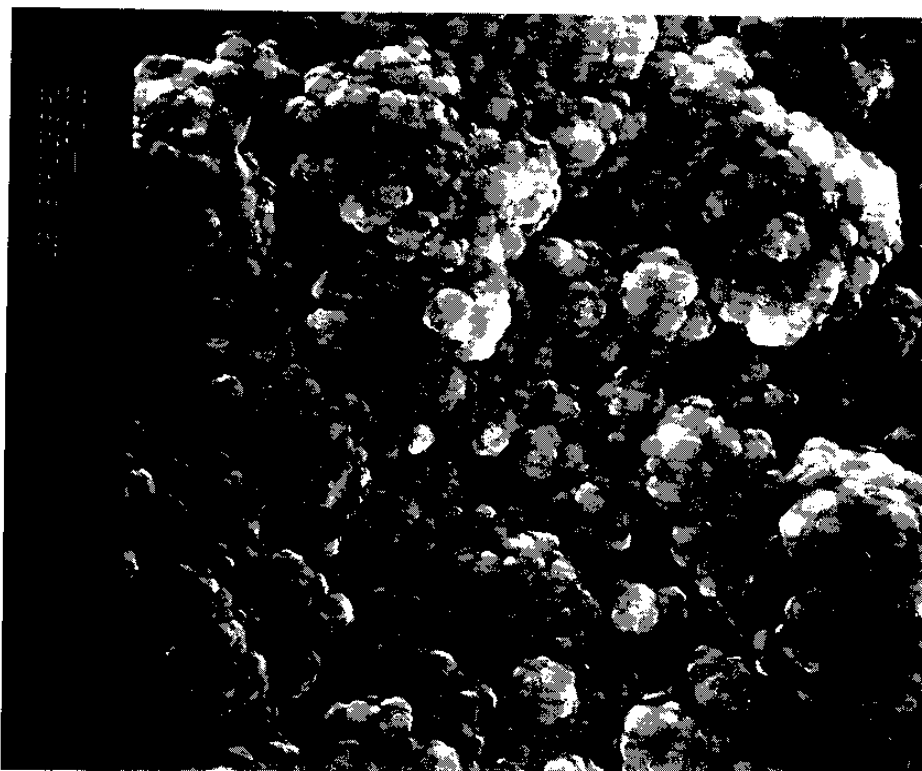
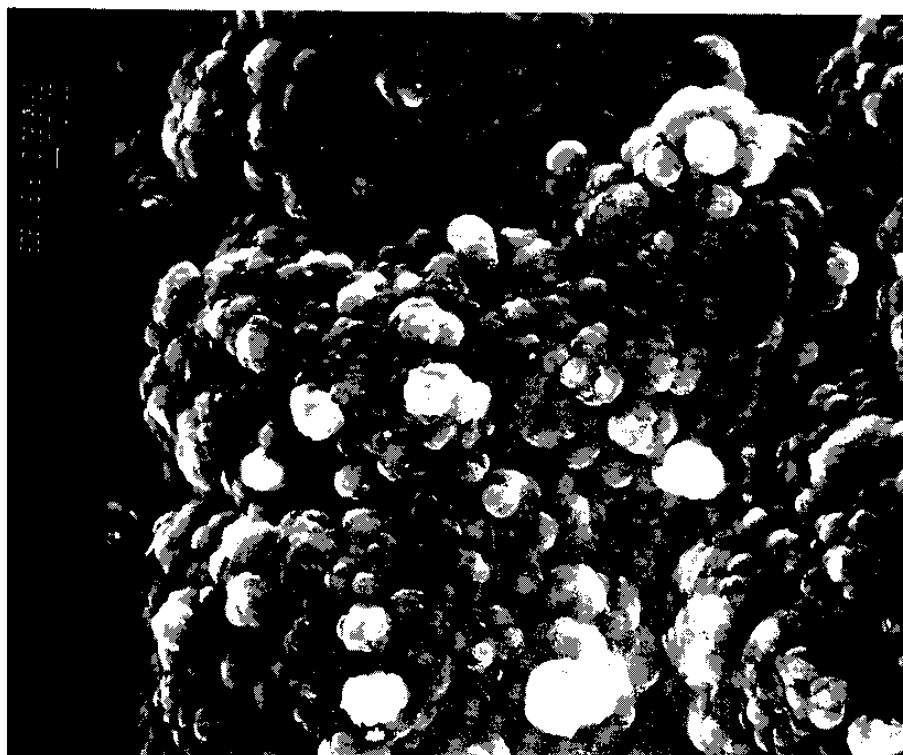


Fig. 17. Relationship between peak currents,  $i_{p,a}$ (Na,  $\square$ ),  $i_{p,a}$  (C104,  $\circ$ ),  $i_{p,c}$ ( $\Delta$ ) and the scan rates in the Fig. 16-(a).



(a)

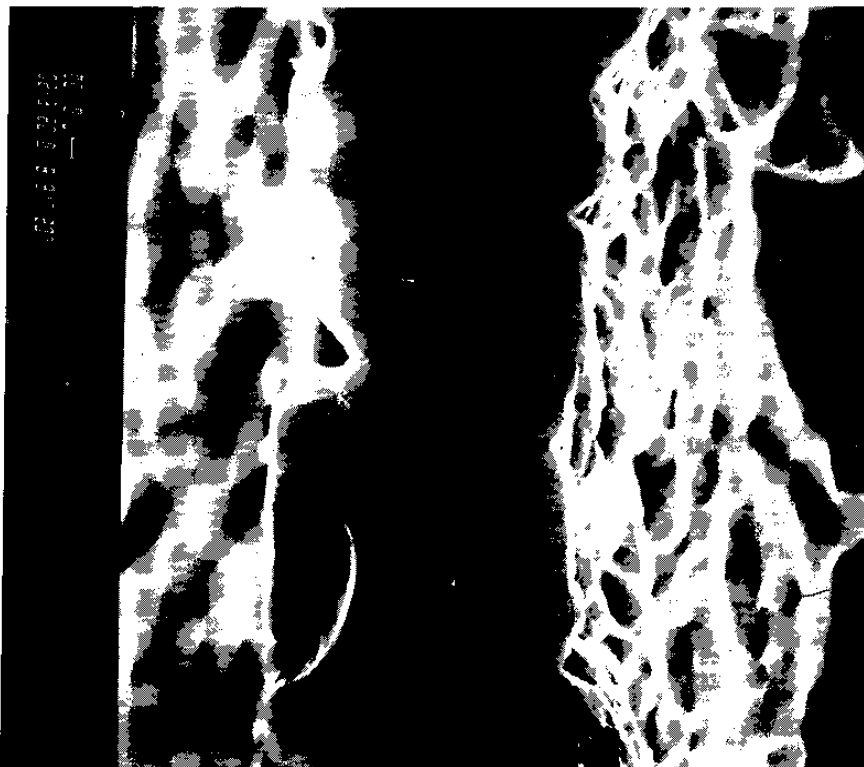


(b)

Fig. 18. SEMs of growing surfaces for laminated polypyrrole films(a) and polypyrrole alone(b).



(a)



(b)

Fig. 19. SEMs of cross-sections for laminated polypyrrole film(a) and polypyrrole alone(b).

수 있다.

그러므로, 폴리피롤 적층필름에서 각각 층의 특성이 동시에 전기화학적으로 나타남과 아울러 높은 도핑레벨 및 전기화학적 속도론을 나타냄을 알 수 있었다.

## 제5절 복합전해질에서 제조한 필름의 충·방전 특성

폴리피롤 필름의 전기화학적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 중합할때 사용되는 전해질이다. 지금까지 사용된 전해질을 크게 3가지 종류로 나눌 수 있다. 첫째, C1, C10, BF<sub>4</sub>등과 같은 무기음이온계와 둘째, sulfonate polystyrene, 나피온과 같은 고분자 전해질이고, 셋째 NaDS와 같이 긴 유기탄소 사슬을 가지고 있는 계면활성제이다. 선택하는 전해질에 따라 중합된 폴리피롤의 형태학, 기계적 특성 및 충·방전시 전기화학적 특성에 매우 큰 영향을 미친다. 예를들면, 무기음이온에서 중합한 필름은 충·방전 반응시 폴리피롤의 전기적 중성은 일반적으로 음이온에 의해 유지되지만 고분자 전해질로 필름을 중합하는 경우에는 고분자 사슬이 필름 밖으로 빠져나오지 못하고 대신 양이온에 의해 필름이 전기적 중성을 유지하지만 필름의 특성이 떨어지는 단점이 있다. 본 연구실에서 지금까지 연구해온 계면활성제인 NaDS를 전해질로 사용하여 얻은 필름의 경우는 매우 우수한 기계적 특성 뿐만 아니라 높은 전도도를 나타내며, 충·방전시 양이온에의 전기적 중성이되며 향상된 전기화학적 가역성을 나타낸다(21-23). 본 실험

실에서는 DS와  $C_{10}$ 계의 전기화학적 특성을 조사해 왔다. 그림 20-a는 DS음이온이 도핑되어 Na이온에 의해 전기적 중성이 되며 -0.43V에서 산화피크 및 -0.63V에서 환원 피크가 나타나며 매우 높은 전기화학적 가역성을 나타낸다. 한편,  $C_{10}$ 와 같은 음이온으로 중합한 폴리피롤은  $C_{10}$ 인 음이온에 의해 전기적 중성이 되며 약 0.3V 근처에서 산화피크가 나타나고 환원전류는 매우 넓게 분포되어 있으므로 비가역적이다. 그림 20-a에서 약 0V 근처의 넓게 분포한 산화전류는 전해질속에 있는 DS 음이온이 필름 표면에 흡착되어 나타나는 것으로 앞절에서 설명하였다. 만일 전해질 용액속에 DS음이온 보다 작은  $C_{10}$ 음이온이 존재한다면, 또는 폴리피롤속에 DS음이온과  $C_{10}$ 음이온이 함께 공존시의 충·방전반응에 미치는 영향을 조사했다.

그림 21은 복합전해질에서 제조한 폴리피롤의 충·방전특성을 관찰하기 위한 CV곡선이다. 그림 21-a는  $NaC_{10}$ , 그림 21-b는 NaDS와  $NaC_{10}$ 를 1:1의 몰비로 혼합한 전해질, 그리고 그림 21-c는 NaDS를 각각 포함하는 수용액에서  $50mc/cm^2$ 의 전하량으로 폴리피롤을 중합한 다음  $NaC_{10}$ /수용액에서 50mV/s의 주사속도로 순환횟수에 따른 CV곡선의 변화를 나타낸 것이다. 그림 21-a는 매우 넓게 분포한 거의 두쌍의 산화·환원피크를 나타낸다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 그림 21-a는  $C_{10}$ 가 도핑된 필름이므로 충·방전반응시 필름속의  $C_{10}$ 와 전해용액속의 Na가 복합적으로 출입하면서 폴리피롤 필름의 전기적 중성을 유지하므로 Na와  $C_{10}$ 의 출입에 의한 두개의 산화피크가 뭉쳐서 매우 넓게

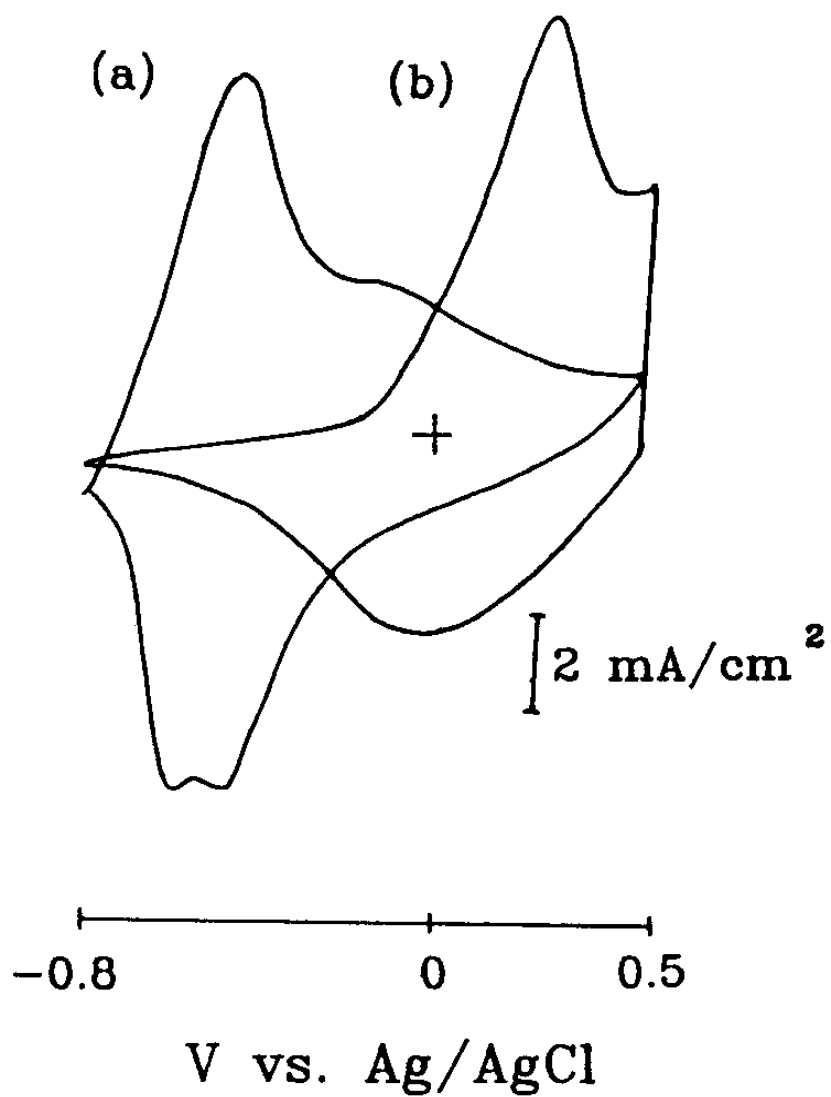


Fig. 20. CVs of polypyrrole films prepared and cycled in aqueous solution containing NaDS(a) and TEAP(b) with 50 mV/s.

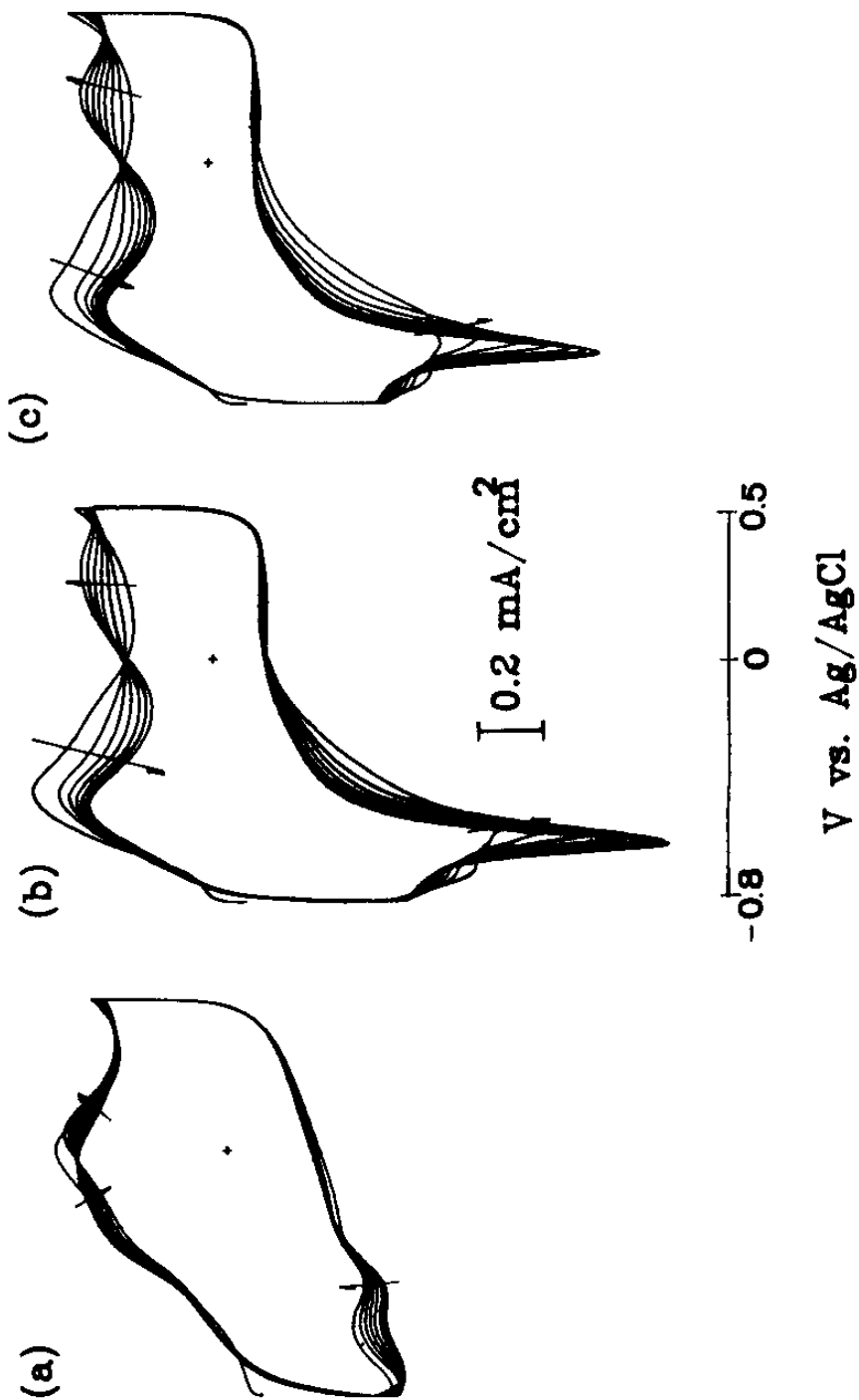


Fig. 21. Initial change of CVs for Polypyrrole films prepared in  $\text{NaClO}_4$ (a),  $\text{NaClO}_4$ : $\text{NaDS}$ =1:1(b) and  $\text{NaDS}$ (c) in aqueous solution. CVs were obtained in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ /water with 50 mV/s.

분포한 산화피크 및 환원피크가 관찰되는 것으로 생각된다. 그림 21-b는 두개의 산화피크와 1개의 뚜렷한 산화피크가 관찰된다. 폴리피롤속에 DS와  $C_{10_4}$ 음이온이 함께 공존하고 있는 필름이므로  $-0.43V$ 근처에서는  $Na$ 양이온에 의해 전기적 중성이되면서 산화되는 피크이며,  $0.3V$ 근처에서는  $C_{10_4}$ 에 의해서 폴리피롤 필름이 중합할 때보다도 더 산화되는 피크이다. 또한, 방전반응시는 그림 21-a에서와 달리 매우 날카로운 피크가 관찰된다. 그림 21-c는  $NaDS$ 만을 전해질로 사용해서 얻은 CV곡선이다. 1회 순환시킬 때는  $-0.43V$ 에서만 산화피크가 나타나고  $0.3V$ 근처에서  $C_{10_4}$ 에 의한 산화피크는 관찰되지 않지만 순환횟수가 증가함에 따라 점차적으로  $C_{10_4}$ 음이온이 고분자속으로 확산되어 들어가면서 산화피크가 나타난다. 이러한 현상은 그림 16-b와 비슷하며 순환 횟수에 따른 산화 및 환원 피크 전류를 그림 22에 나타내었다. 환원 피크전류 및  $C_{10_4}$  음이온에 의한 산화 피크전류는 순환횟수에 따라 증가하지만  $Na$ 양이온에 의한 산화 피크전류는 오히려 감소한다. 환원피크가 증가하는 현상은 순환횟수가 증가함에 따라  $C_{10_4}$ 에 의한 산화피크가 증가함으로 이 음이온에 의해 산화된 전류가  $Na$ 양이온이 고분자속으로 들어가면서 환원되는 전류와 함께 나타나기 때문으로 생각된다.

그림 23은 그림 21와 같은 계에서 약 10회 충·방전시킨 후 주사속도에 대한 피크전류의 의존성을 관찰하기 위하여 얻은 CV곡선이다. 그림 23-a는 주사속도가 증가함에 따라 2개의 피크쌍이 넓게 뭉치면서 나타나지만 그림 23-b,c에서는 산화·환원피크가 매우 선명하게 나타난다. 복합전해질에서 얻은 폴리피롤(그림 23-b)이



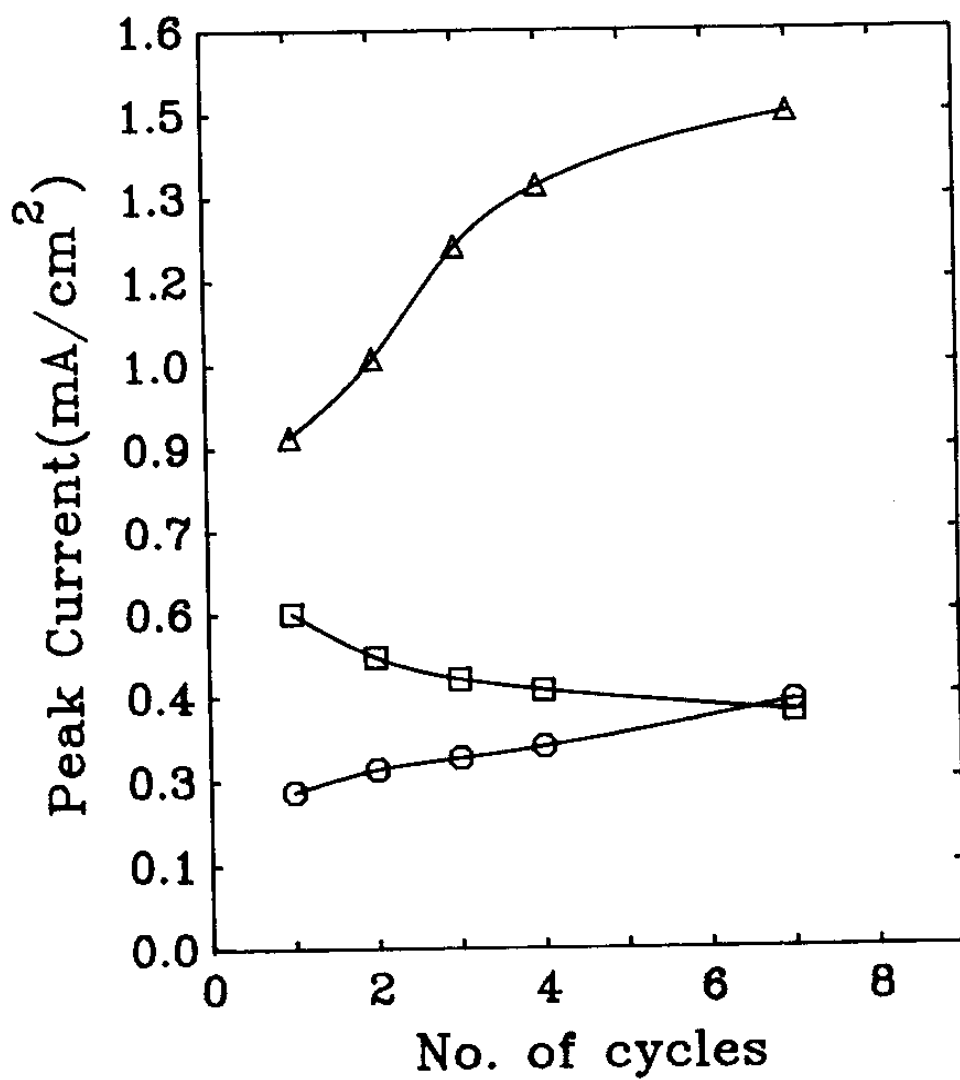


Fig. 22. Relationship between peak currents  $i_{p,Na}$  ( $\square$ ),  $i_{p,ClO_4}$  ( $\circ$ ),  $i_{p,c}$  ( $\Delta$ ) and cyclic numbers in Fig. 21 – (b).

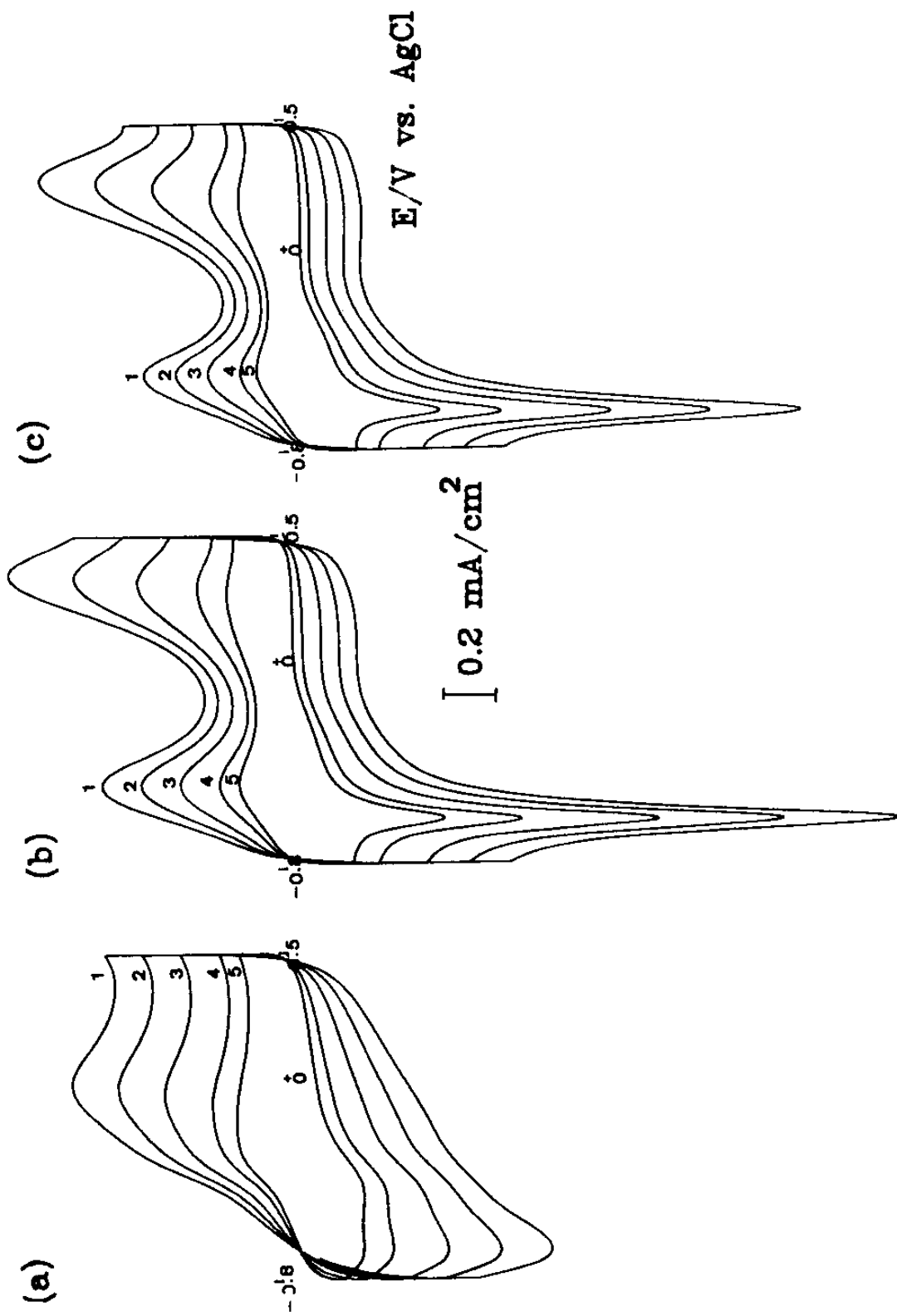


Fig. 23. Scan rate dependences of CVs for Polypyrrole film prepared  $\text{NaClO}_4$ (a),  $\text{NaClO}_4:\text{NaDS}=1:1$ (b) and  $\text{NaDS}$ (c) in aqueous solution. CVs were obtained in  $\text{M NaClO}_4/\text{water}$  with scan rates  $20-90 \text{ mV/s}$ .

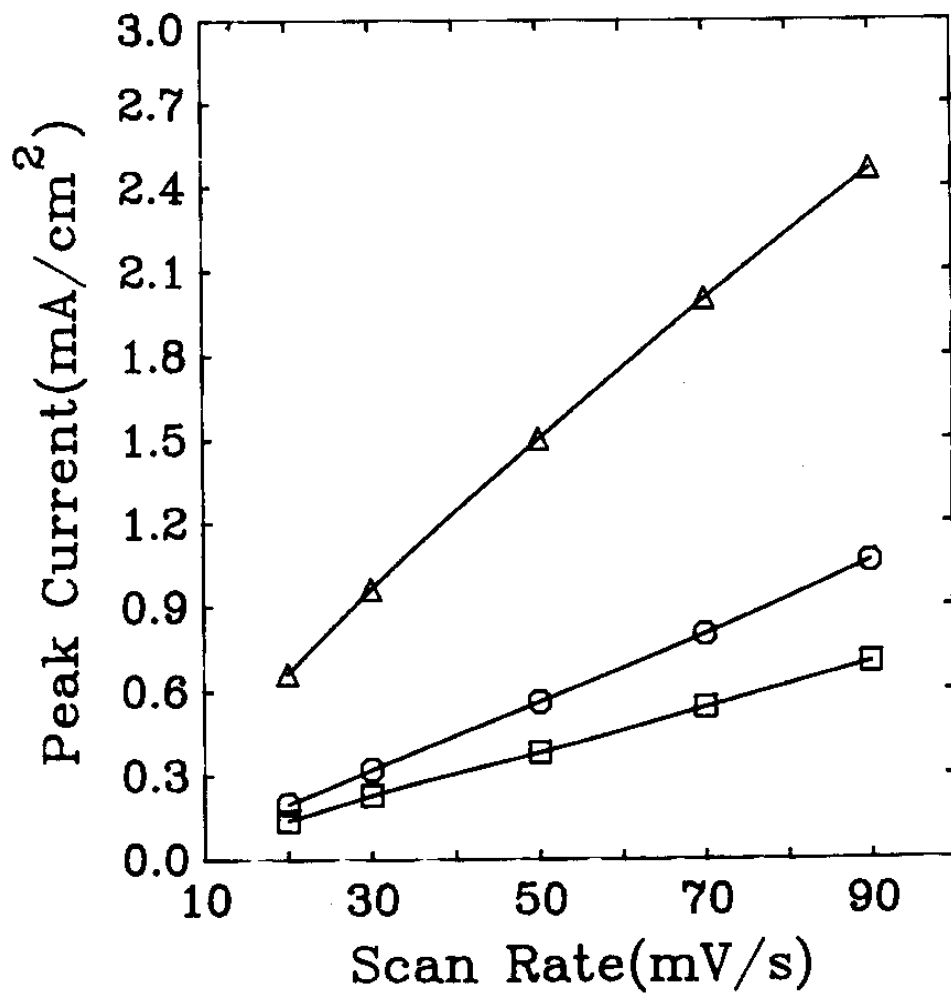


Fig. 24. Relationship between peak current,  $i_{p,a}(\text{Na}, \square)$ ,  $i_{p,a}(\text{ClO}_4, \circ)$ ,  $i_{p,c}(\triangle)$  and the scan rates in the Fig. 23-(b)

NaDS만을 전해질로 사용하여 얻은 필름보다 좀더 큰 산화 및 환원피크를 나타낸다. 이러한 현상은 DS이온은 긴 탄소사슬 때문에 작은 무기음이온 보다 크기가 커 폴리피롤 필름속에 도핑될 때 실제 피롤고분자 사슬이 도핑될 수 있는 양 보다 더 적게 도핑되므로 나중에 전기화학적으로 충·방전시  $C_{10}$ 인 작은 음이온에 의해 나머지가 더 산화된다. 그러나, 복합전해질을 사용하는 경우 DS음이온과 작은 ( $C_{10}$ 음이온이 산화될 수 있는 모든 피롤분자를 전기적으로 충분히 중성을 이룰 수 있는 만큼 폴리피롤 필름속에 들어 갈 수 있으므로 충분히 중성을 이룰 수 있는 만큼 폴리피롤 필름속에 들어 갈 수 있으므로 산화 및 환원 피크가 더 큰 것 같다.

그림 24는 그림 23-b의 CV곡선에서 주사속도가 Na 및  $C_{10}$  이온에 의한 산화·환원피크에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 주사속도가 증가함에 따라 피크전류는 모두 선형으로 증가한다. 따라서, 충전·방전반응은 이온의 확산보다는 전자전이 과정에서 더 크게 의존함을 알 수 있다.

그러므로, NaDS와 NaC<sub>10</sub> 복합전해질에서 얻은 폴리피롤 필름이 어느 하나만을 사용해서 얻은 필름보다 더 높은 도핑레벨 및 전기화학적 속도론을 나타냄을 알 수 있었다.

## 제 6 절 개회로 방전특성

NaDS 및 TBADS로 중합한 폴리피롤 필름의 개회로 방전

특성을 조사하기 위하여 그림 25, 26는  $ZnCl_2$ 와 NaDS을 각각 0.05M 농도로 포함한 수용액에서 양극으로는 Zn판, 음극으로는 10초, 2분, 10분간 충전시킨 폴리피롤을 전극 물질로 사용하여 얻은 기전력과 시간 의존성을 나타낸 것이다. 방전될때 전극반응은 다음 식과 같은 나타낼 수 있다.

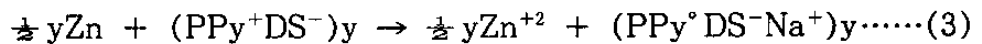
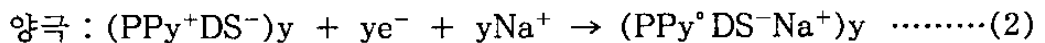


그림 25, 26는 모두 비슷한 경향으로 식 (3)과 같은 전극반응이 진행되면서 초기에는 약 1.5V의 기전력을 나타내며, 시간이 지남에 따라 100초까지는 급격히 빨리 감소하다가 이후로는 평평하게 감소하며, 충전시간이 10분으로 증가함에 따라 감소 속도가 늦어진다.

그림 27, 28은 폴리피롤의 충·방전횟수의 안정성에 따른 개회로 방전특성을 관찰하기 위하여 TBADS에서 390회, NaDS는 3100번 충전·방전을 반복하여 활성도가 떨어진 필름을 음극물질로 사용하여 위와 같은 조건에서 얻은 그림이다. 모두 활성이 감소하지 않은 필름 보다는 전위가 떨어지며, NaDS보다 TBADS에서 활성이 떨어진 필름에서 기전력이 더 감소하였다. 이러한 경향은 AN용매 보다는 물에서 폴리피롤이 더 안정함을 의미한다.

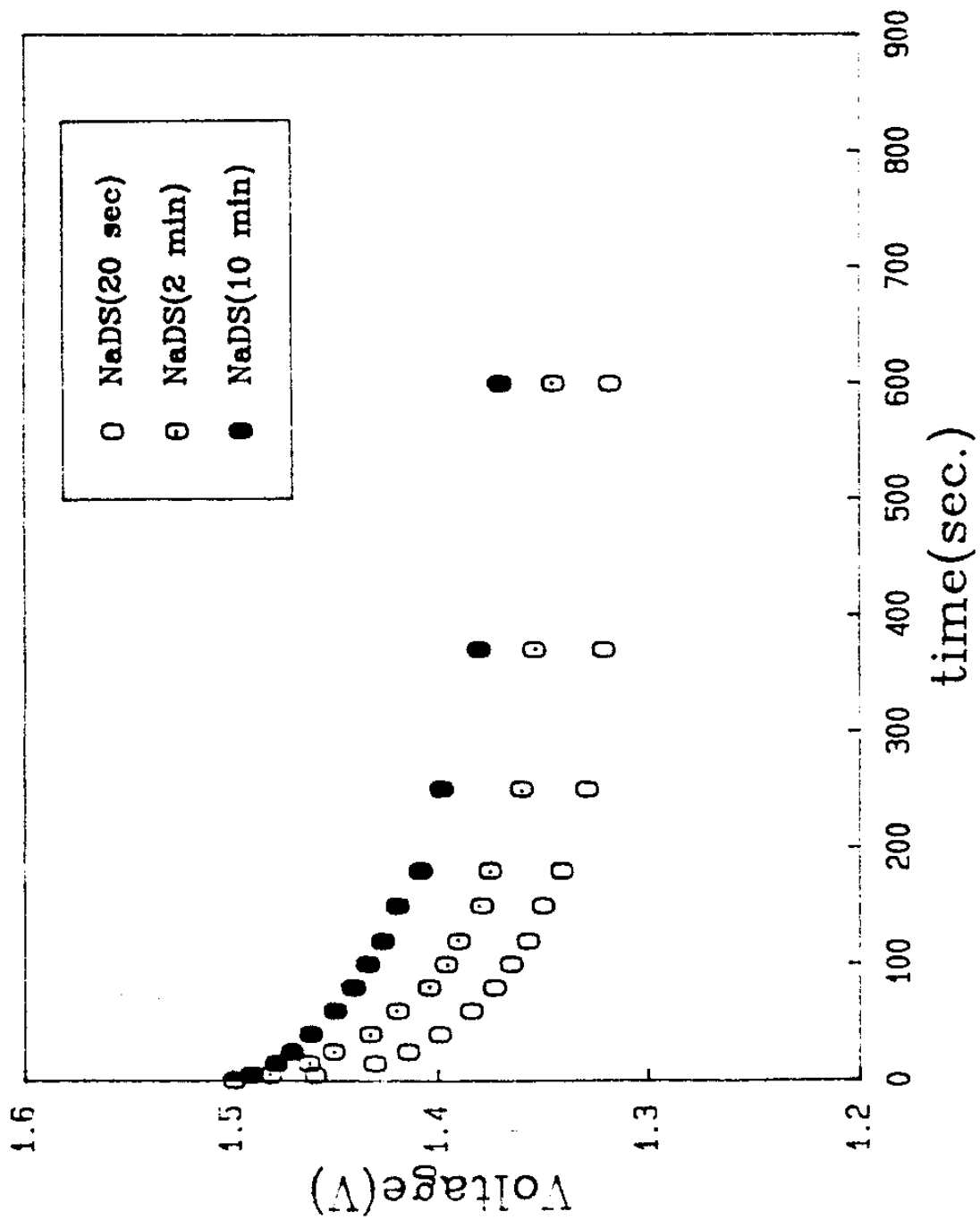


Fig 25. Open-circuit Discharge for Polypyrrole -Zn Cell

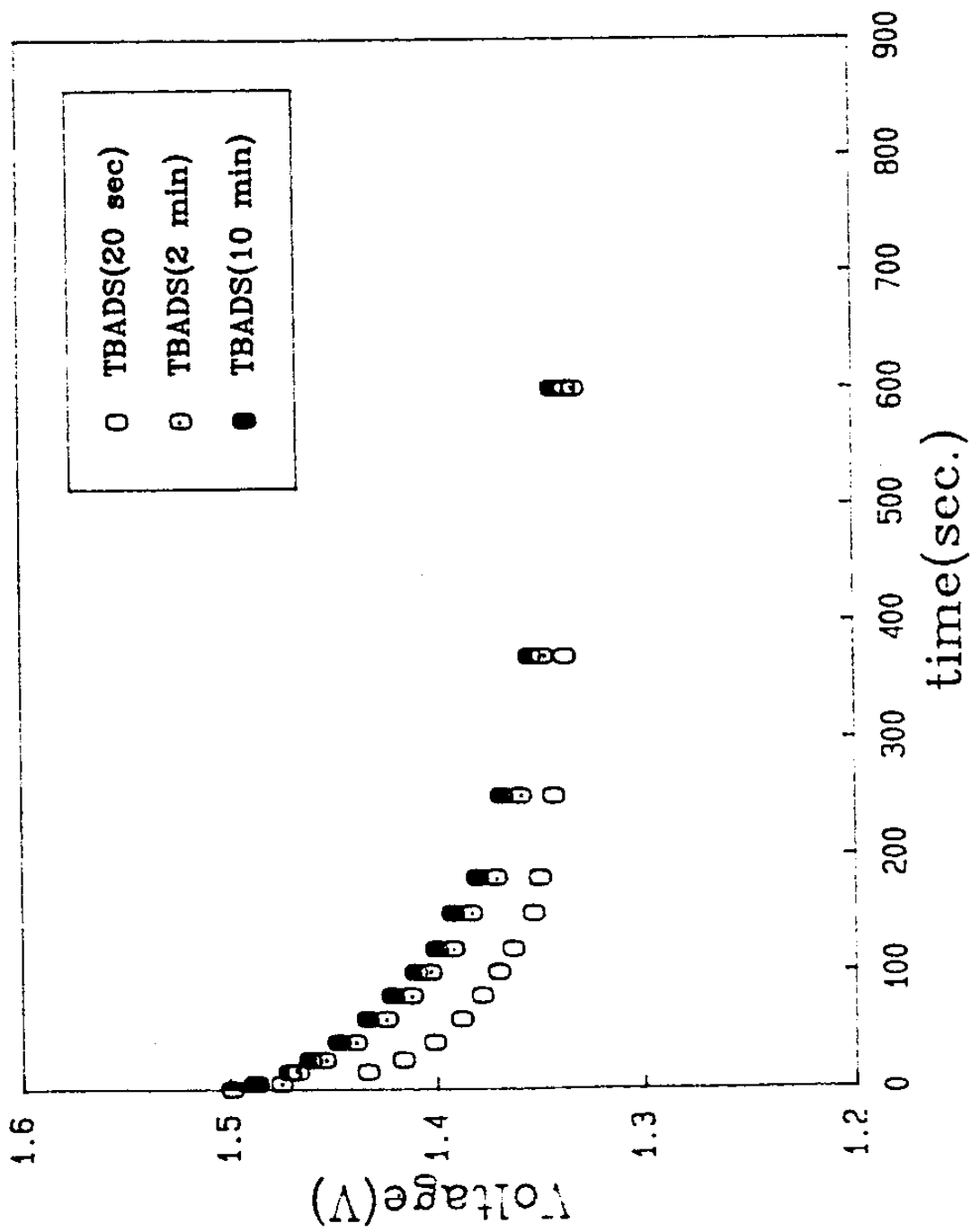


Fig 26. Open-circuit Discharge for Polypyrrole -Zn Cell

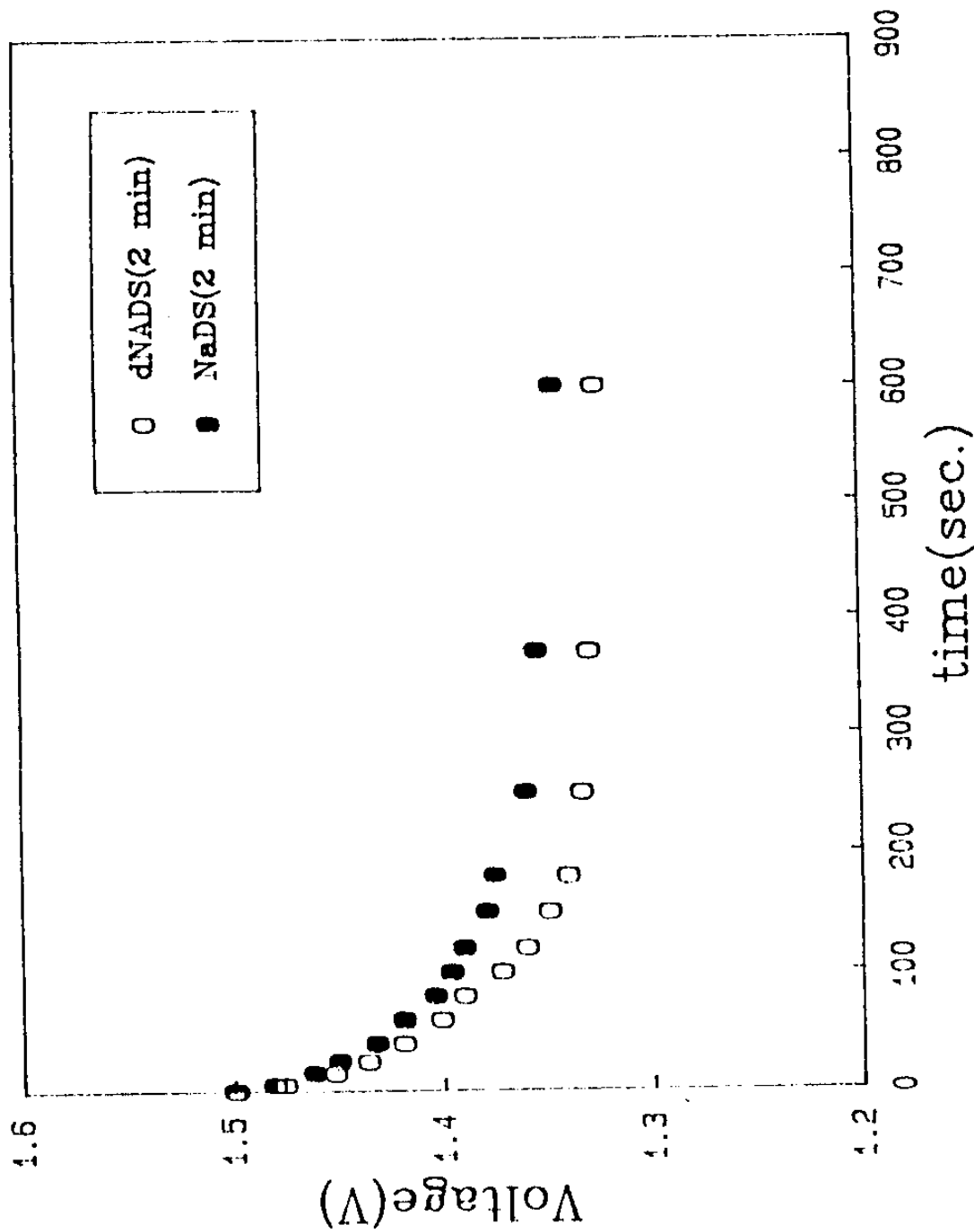


Fig 27. Open-circuit Discharge for PPy-Zn Cell  
 electrolyte : ZnCl<sub>2</sub> (0.05M) – NaDS (0.05M) in water  
 polypyrrole : TBADS<sup>F</sup> TBADS<sup>F</sup> / TBADS<sup>CV</sup> (390 cycles)  
                   NaDS<sup>F</sup> NaDS / NaDS<sup>CV</sup> (3100 cycles)  
 ppy thickness : 0.23/μm



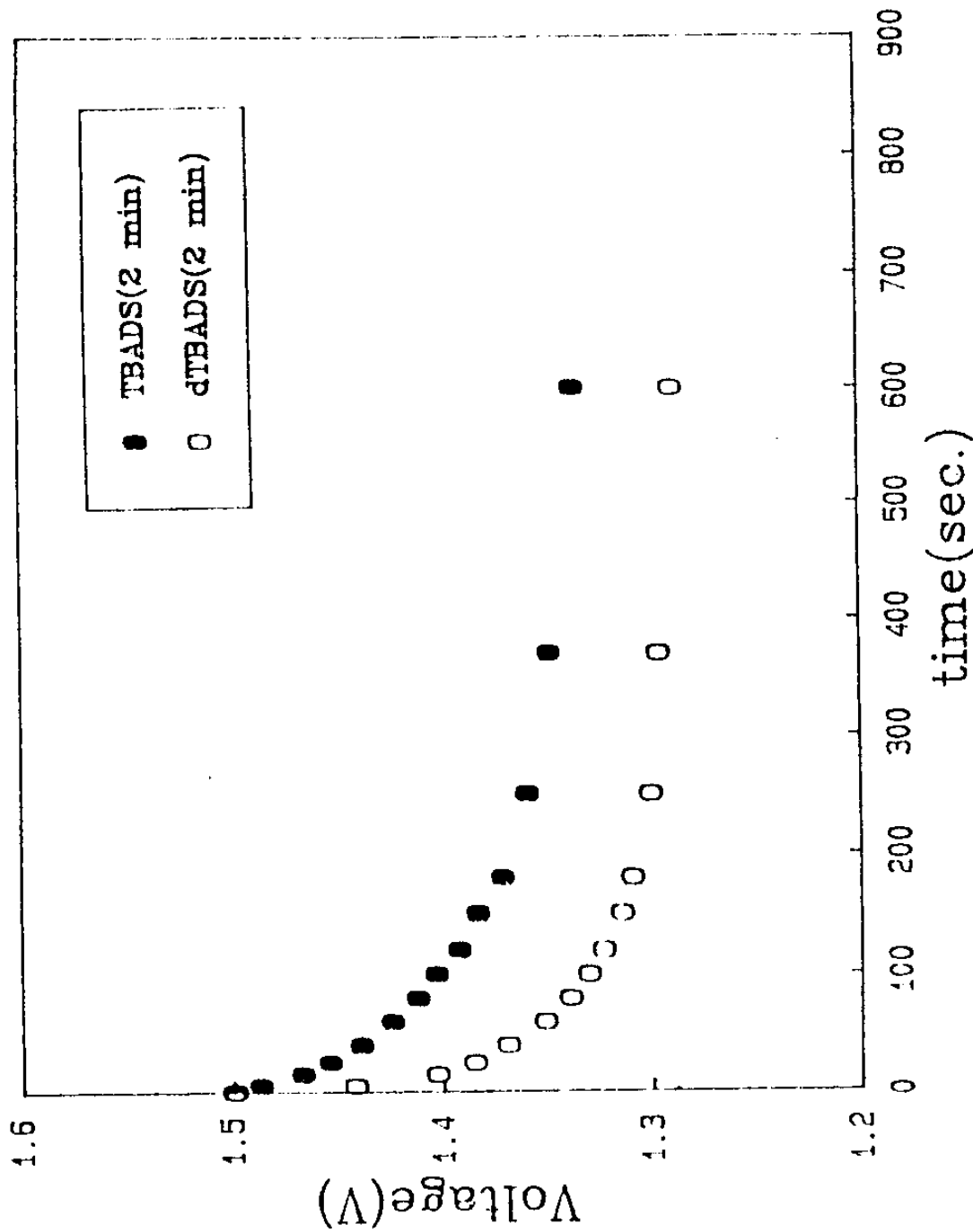


Fig 28. Open-circuit Discharge for PPy-Zn Cell  
 electrolyte : ZnCl<sub>2</sub> (0.05M) – NaDS (0.05M) in water  
 polypyrrole : TBADS<sup>P</sup> TBADS<sup>P</sup>/TBADS<sup>CV</sup> (390 cycles)  
 NaDS<sup>P</sup> NaDS/NaDS<sup>CV</sup> (3100 cycles)  
 ppy thickness : 0.23/μm

## 제4장 결 론

이차전지의 음극물질로서 폴리피롤의 전류밀도 및 도핑-탈도핑 과정의 가역성을 향상시키기 위하여 고분자 박막으로 제조하여 충·방전 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

NaDS 및 TBADS에서 제조한 필름은  $\text{ClO}_4^-$  등 작은 무기음이온에서 얻은 필름 보다 우수한 기계적 특성을 나타내었다. x 선회절에 의한 폴리피롤 및 DS 음이온의 배열 구조를 관찰한 결과 수용액 보다 유기용매에서 제조한 폴리피롤 필름이 더 부분적으로 질서도를 이루고 있었으며, Na, TMA, TEA, TBA 순서로 양이온의 분자량이 증가함에 따라 전기화학적 반응성 및 가역성은 감소 하였다.

순환횟수에 따른 안정성을 향상시키기 위하여 폴리피롤-Nafion 복합필름을 NaDS 또는  $\text{NaClO}_4$  전해질에서 제조하여 충·방전 특성을 조사한 결과 폴리피롤-Nafion 복합필름이 보다 높은 전기화학적 반응성, 가역성 뿐만아니라 안정성을 나타내었다. 이러한 결과는 복합필름의 Nafion에 sulfate 음이온이 화학적으로 결합되어 있으므로 도핑-탈도핑시 음이온에 의해 전기적 중성이 되는 것과 달리 필름밖으로 빠져 나오지 못하고 대신 이동도가 큰 Na 양이온에 의해서 전기적 중성이 되기 때문이다.

도핑 레벨과 에너지 밀도를 위하여 NaDS와 TBACl에서 폴

리피를 적층필름 및 NaDS와 NaClO<sub>4</sub> 혼합 전해질에서 제조한 필름의 충·방전 특성을 조사한 결과 DS 음이온이 빠져나오지 못하고 대신 양이온인 Na에 의해서 산화되는 피크전류가 약 -0.4V에서 나타나고 이후에 0.3 ~ 0.4V 영역에서 다시 음이온 Cl 또는 ClO<sub>4</sub>에 의해서 더 산화되는 피크 전류가 관찰되었으며 환원 피크는 -0.6V 근처에서 매우 날카롭게 단일 피크로 나타났다. 따라서, 적층필름 및 혼합 전해질에서 제조한 필름이 단일 층의 필름 또는 단일 전해질에서 얻은 필름보다 더 높은 도핑레벨 및 가역성을 나타냄을 알 수 있었다.

양극으로 아연전극을 사용하여 ZnCl<sub>2</sub>와 NaDS 혼합 전해질에서 폴리피를 필름을 음극으로 사용하여 개회로 방전 실험을 한 결과 1.5V의 기전력을 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. Pfluger, 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.M. Ko, H.K. Rhee, and C.Y. Kim, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 33, 353~359 (1990).

- 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) A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasirim and W. Wn, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121, 187 (1985).
- 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 관한 연구", 1988
- 35) K. Honda, J. Electroanal. Chem. 224, 123 (1987)

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.