

임피던스법에 의한 폴리피롤의 특성분석

이 회 우[†] · 송 민 규 · 박 정 준 · 김 정 업*

서강대학교 화학공학과
(1996년 1월 25일 접수)

Characterization of Polypyrrole Films by Impedance Spectroscopy

Hee-Woo Rhee[†], Min-Kyu Song, Jung-Joon Park, and Chung Yup Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Sogang University,
1-1 Shinsoo-Dong, Mapo-Ku, Seoul 121-742, Korea

*Division of Polymer, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

(Received January 25, 1996)

요약: Lithium dodecylsulfate (LiDS)를 전해질로 사용하여 수용액 중에서 전기화학적으로 중합한 폴리피롤의 산화·환원반응 특성을 각각 LiDS, sodium dodecylsulfate (NaDS) 및 tetrabutylammonium dodecylsulfate (TBADS) 전해질 수용액 내에서 임피던스법을 이용하여 조사하였다. 각각의 전해질을 포함한 폴리피롤 (PPy)은 환원전위에서는 전하전달반응이, 산화전위에서는 이온 확산 과정이 전체 반응 속도를 결정함을 Nyquist plot을 통하여 확인하였다. 환원전위에서 전하전달 반응이 율속단계로 나타나는 것은 DS⁻의 탈도핑에 의한 결과이며, 환원전위에서의 임피던스 스펙트럼은 산화전위에서의 값과 비교해 볼 때 매우 작은 임피던스를 나타내는데 이는 환원전위에서 탈도핑이 진행되더라도 DS⁻의 이동 속도가 매우 느리므로 이온 크기가 작아 이동 속도가 빠른 양이온에 의해 필름내에서 음이온과 염을 형성하기 때문이다. 따라서 염에 의한 이온전도도로 인하여 전체 임피던스는 작은 값을 가지게 된다. 이러한 거동은 수정미세저울 (electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)을 사용하여 확인할 수 있는데, 환원전위에서는 시간에 따라 필름의 질량이 감소하여 탈도핑이 일어남을 알 수 있고, 산화전위에서의 질량증가량과 비교해 볼 때 질량 감소량이 작은 것은 필름내에 DS⁻와 양이온이 염을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. PPy의 환원상태에서의 임피던스 스펙트럼은 Randles 등가회로로 묘사하여 해석하였으며, 확산반응이 전체 속도를 결정하는 산화상태에서는 좀 더 정확한 확산계수를 얻기 위해 modified Warburg impedance를 도입하였다.

ABSTRACT: Impedance spectroscopy was used to investigate the electrochemical redox behavior of polypyrrole films in LiDS, NaDS and TBADS aqueous solution, respectively and all the films were electrochemically polymerized in LiDS aqueous solution. Nyquist plots of PPy films showed that the charge transfer process was a rate-controlling step at reduction potential while the diffusion process was a rate-controlling step at oxidation potential. The charge transfer control at reduction state resulted from the release of some of DS⁻ in PPy film irrespective of its bulkiness. Also, the impedance at reduction potential was much smaller than that at oxidation potential in the same frequency range and the smaller impedance was due to the ionic conductivity of salts which were formed by the small cations and DS⁻ remained in PPy film during the reduction process since the mobility of DS⁻ is slow. This behavior was confirmed by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) results: The decrease in mass during reduction process was obviously due to the partial loss of DS⁻ from PPy on

dedoping; and the fact that the mass decrease at the reduction state is less than the mass increase at the oxidation state is due to formation of salts by cations. The impedance spectra of PPy films at reduction state were well interpreted by Randles equivalent circuit and the modified Warburg impedance was introduced to obtain more accurate diffusion coefficients at oxidation state where ion diffusion controls the whole process.

Keywords: polypyrrole, AC impedance, lithium dodecylsulfate, tetrabutylammonium dodecylsulfate.

서 론

전도성 고분자인 폴리피롤 (PPy)을 충·방전이 가능한 이차전지로서 응용하기 위해서는 전도성 고분자의 산화·환원 기구 및 전기화학적 특성분석이 필요하며 이러한 전기화학적 특성을 이해하기 위해서는 전도성 고분자의 산화·환원 반응 속도, 이온 확산 속도, 고분자와 이온간의 결합 및 계면에서의 전기 이중층¹ 등에 관한 정보가 요구된다. 일반적으로 전기 화학적 특성분석에는 직류를 사용하는 cyclic voltammetry (CV) 및 chronoamperometry (CA) 등이 사용되어 왔으나 이 때 측정되는 전류에서는 실제 반응에 참여하는 Faradaic 전류와 전극과 전해질 간의 계면에서 형성된 전기 이중층에 의하여 형성되는 충전전류 (non-Faradaic)가 함께 측정되기 때문에 전극 특성의 정확한 해석이 어렵게 된다. 그러나, 교류를 사용하는 임피던스법을 이용하는 경우에는 이 둘을 구분할 수 있으므로 PPy의 산화·환원 특성을 정확히 해석할 수 있는 장점이 있다.

전도성 고분자의 전기 화학적 중합시 작은 음이온이 도판트로 사용되는 경우에는 이 음이온이 산화·환원에 따라 고분자 필름의 전기적 중성을 유지하기 위해 필름 내·외로 이동하지만, 사슬이 긴 고분자 도판트인 경우에는 고분자 내에서의 이동이 자유롭지 못하여 환원시에 고분자 밖으로 빠져나가지 못하고, 전해질 용액중의 분자크기가 작은 양이온이 고분자 필름안으로 이동하는 것으로 보고된 바 있다.^{2,3} 특히, 계면 활성제인 sodium dodecylsulfate (NaDS)를 전해질로 사용한 경우에는 환원전위 (-0.8 V)에서 측정된 임피던스 스펙트럼이 산화전위 (0.4 V)의 스펙트럼과 유사한 결과를 나타내어 양이온의 이동 가능성을 제시하였다. 그러나, 최근의 보고에 의하면 DS⁻를 도판트로 중합한 PPy를 CV로 조사한 결과

DS⁻의 이동은 전위의 주사속도에 의존하며 주사속도를 느리게 할 경우 분자크기가 큰 DS⁻의 이동이 관찰된다고 하였다.^{4,5}

본 연구에서는 DS⁻로 도핑된 PPy를 양이온을 달리한 DS⁻ 수용액내에서 임피던스 실험을 하여 PPy의 전기 화학적 특성을 분석하였고 특히, 산화·환원 전위에 따라 DS⁻의 움직임을 조사하여 환원전위에서 DS⁻의 탈도핑 유무를 확인하고자 하였다. 또한 임피던스 거동을 등가회로와 비교하여 PPy의 산화·환원 특성을 해석하고자 하였고, 산화전위에서 구한 DS⁻의 확산계수를 각각 Nyquist plot의 finite 영역에서 계산한 값과 CA를 이용하여 구한 값과 비교·조사하였다.

실 험

실험에 사용한 pyrrole (Py, Janssen)은 사용하기 전에 감압증류하여 4 °C에서 보관하였고, 중합에 사용된 알칼리 염인 LiDS (Aldrich), NaDS (Junsei Chemical)는 더 이상의 정제없이 사용하였다. 그리고, TBADS는 NaDS와 tetrabutylammonium chloride (TBAClO₄, Aldrich)를 이용하여 특허에 제시된 방법으로 합성하였다.⁶ PPy는 0.36 M Py과 0.1 M의 LiDS 수용액중에서 정전류공급기 (Yokogawa 2553 DC standard)를 사용하여 2 mA/cm²의 전류밀도하에서 50 mC/cm²의 전하량으로 중합하였다. 중합된 PPy 필름에서 단량체와 전해질을 제거하기 위해 증류수와 acetonitrile을 사용하여 세척하였다. 중합된 PPy 필름의 산화·환원반응에 따른 전기 화학적 거동을 분석하기 위하여 impedance spectroscopy (IM6, ZAHNER Elektrik)를 이용하여 LiDS, NaDS 및 TBADS를 각각 전해질로 사용한 3 전극계에서 임피던스 스펙트럼을 얻었다. 백금을

상대전극 (4 cm^2 과 작업전극 (1 cm^2)으로 사용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl (4 M KCl 용액)을 사용하였으며 iR 상하를 줄이기 위하여 Luggin 모세관을 사용하였다. 사용된 전기화학 셀에 교류를 가하기 전에 일정전위를 15분이상 가하여 전류값이 안정화된 후 실험하였으므로, 이 때 주파수의 범위는 $10\text{ mHz} \sim 10\text{ kHz}$ 로 설정하였다.

CV는 3 전극계의 전해질 수용액에서 scanning potentiostat (EG & G model 362)를 이용하여 50 mV/s 의 주사속도로 -0.8 V 에서 0.5 V 까지 50 mV/s 의 주사속도로 전위를 순환시켰다. 또한, PPy 필름 내에서 도판트의 이동을 관찰하기 위하여 potentiostat/galvanostat (Pine Instrument, RDE4)와 연결된 EQCM (Echemia EQCN 600)을 사용하여 PPy의 산화·환원 전위에서 시간에 따른 PPy 필름의 질량변화를 측정하였고 이 때 PPy는 금으로 코팅된 disk형태의 수정전극 (0.205 cm^2)을 작업전극으로 하여 50 mC/cm^2 의 전하량으로 중합하여 실험하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 산화·환원전위에 따른 PPy 필름의 Nyquist plot으로서 LiDS 수용액중에서 50 mC/cm^2 의 전하량으로 중합한 PPy 필름을 LiDS 수용액 (PPy/LiDS계)에서 얻은 임피던스 스펙트럼이다.

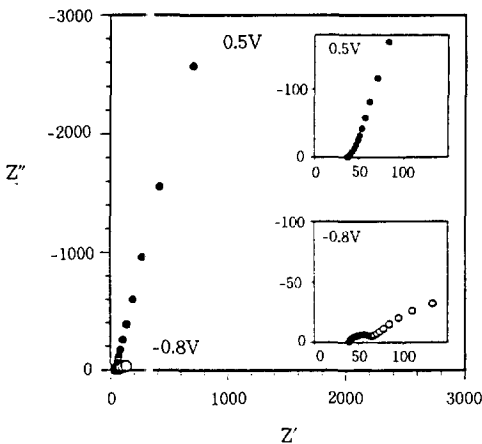


Fig. 1. Nyquist plot for PPy/LiDS system at two different potentials.

환원전위 (-0.8 V)에서 나타나는 임피던스는 같은 주파수에서 산화전위 (0.5 V)의 임피던스에 비해 매우 작은 값을 보이고 있고, 고주파수 영역을 확대해 보면 뚜렷한 반원 영역이 나타나므로 전하전달반응이 전체 과정의 율속 단계임을 알 수 있다. 산화전위 (0.5 V)에서 측정된 임피던스 스펙트럼은 고주파수 영역에서 반원이 관찰되지 않고, 주파수가 감소할수록 기울기가 급격히 증가하는 것은 PPy 필름의 축전 역할이 증대되고 있음을 나타낸다. 또한, 환원전위에서의 스펙트럼 형태는 Fig. 2에 나타난 전형적인 Randle의 등가회로와⁷ 유사하며 확산구간에서의 기울기도 -1에 가까운 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 PPy 필름을 같은 조건에서 중합한 후

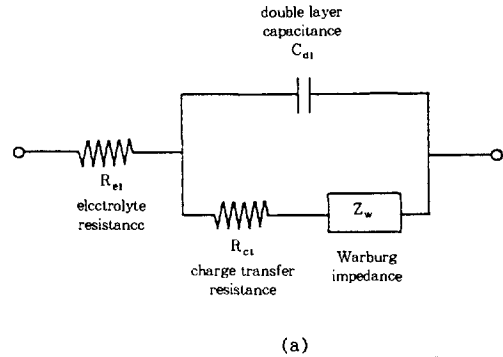


Fig. 2. (a) Randles equivalent circuit and (b) its Nyquist plot.

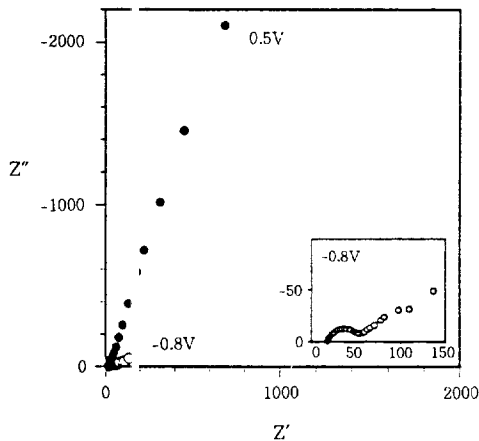


Fig. 3. Nyquist plot for PPy/NaDS system at two different potentials.

NaDS 수용액 (PPy/NaDS계)에서 얻은 임피던스 스펙트럼으로 PPy/LiDS계의 스펙트럼과 거의 같은 경향을 보이고 있으며, 각각의 전하전달저항은 PPy/LiDS계와 PPy/NaDS계의 경우 각각 $30.2\ \Omega$, $38.5\ \Omega$ 이었다. 지금까지 보고된 바로는 PPy/NaDS계에서는 환원전위에서도 산화전위에서도 같이 전하전달 저항이 무시할 정도로 작은 값을 가지며 임피던스 스펙트럼 또한 산화전위 상태의 경우처럼 charge saturation 거동이 명확히 나타난다고 알려져 있다.² 이는 도판트인 DS의 이온 크기가 커서 환원 전위에서 필름내에서 빠져 나오지 못하고 대신 크기가 작고 이동 속도가 빠른 양이온인 Na^+ 가 필름안으로 들어가 Na^+DS^- 염을 형성하므로 이 염의 이온전도도로 인하여 무시할 정도로 작은 전하전달저항을 갖는 것으로 생각되었다. 이러한 결과는 실험조건과 밀접한 관련을 가지는 것이다. 즉, 도판트로 사용되는 DS^- 는 이미 보고된 바와^{4,5} 같이 산화·환원 반응중의 그 움직임이 시간(주사 속도)에 크게 의존하므로 환원전위에서 교류를 가하기 전에 정전위를 가하지 않고 임피던스 실험을 하게 되면 양이온과 음이온의 이동이 동시에 일어나 마치 확산이 전체 반응을 율속하는 것처럼 나타나지만, 본 실험에서와 같이 정전위를 일정시간 가하게 되면 DS는 환원전위에서 탈도핑이 어느정도 진행되어 고주파수에서 반원영역과 이에 따른 전하전달저항이 명확히 나타나게 된다. 이러한 결과는 DS의 탈도핑에 의한 것으로서 일정시간 정전위를 가하

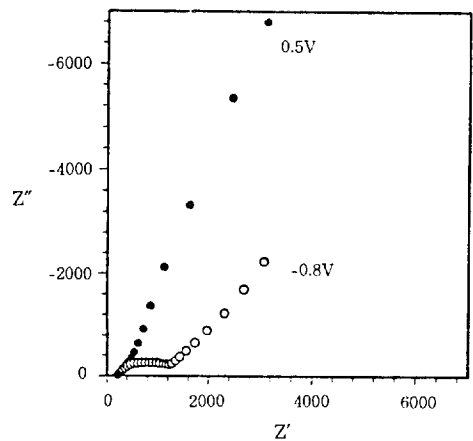


Fig. 4. Nyquist plot for PPy/TBADS system at two different potentials.

여 분자 크기가 큰 도판트가 필름내에서 이동할 수 있는 시간적 여유를 제공하면 환원전위에서 필름 밖으로 도판트가 빠져나가 전하전달반응이 느린 속도로 일어나기 때문으로 생각된다.

양이온 크기에 따른 PPy 필름의 산화·환원특성을 비교하기 위하여 PPy/TBADS계의 임피던스 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 환원전위 (-0.8 V)에서의 임피던스를 조사해 보면, 앞의 두 경우와 같이 전하전달반응이 율속단계로 나타나고 있지만, 전하전달저항은 약 $1600\ \Omega$ 정도로 큰 값을 나타내며 전체 임피던스 값도 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 정전위를 일정시간 가해주면 PPy/LiDS계와 PPy/NaDS계에서는 DS의 탈도핑과 함께 이동이 빠른 양이온인 Li^+ 와 Na^+ 가 필름안으로 이동하여 필름내에서 탈도핑되지 못하고 남아있는 일부 음이온과 염을 형성하기 때문이다. 그러나, PPy/TBADS계에서는 TBA^+ 의 이온 크기가 커서 필름내로 이동하기 어렵기 때문에 필름안에서 양이온과 염을 형성하지 못하고 DS의 탈도핑만 일어나므로 PPy/TBADS계는 환원전위에서 훨씬 큰 전하전달저항과 임피던스를 갖는다고 생각된다.

Fig. 5에 전위에 따른 전하전달저항을 비교하여 나타내었다. PPy/LiDS계에서는 PPy/TBADS계에 비해 전체전위에 걸쳐 전하전달저항이 무시할 정도로 작은 반면, PPy/TBADS계에서는 -0.3 V이후 전하전달저항이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는

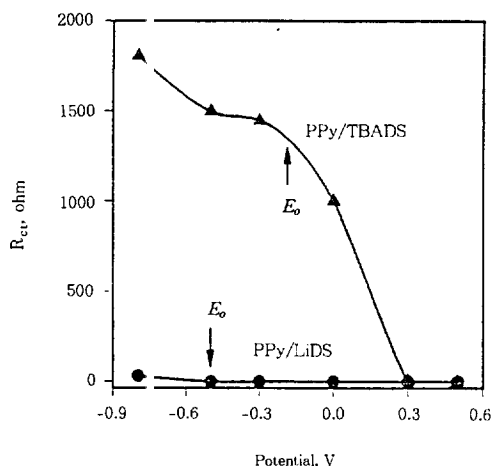
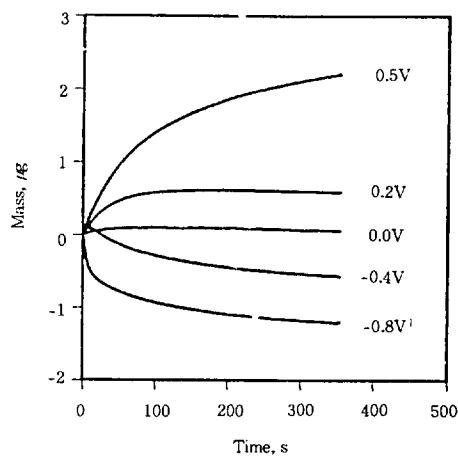


Fig. 5. Charge transfer resistance of PPY films as a function of potential.

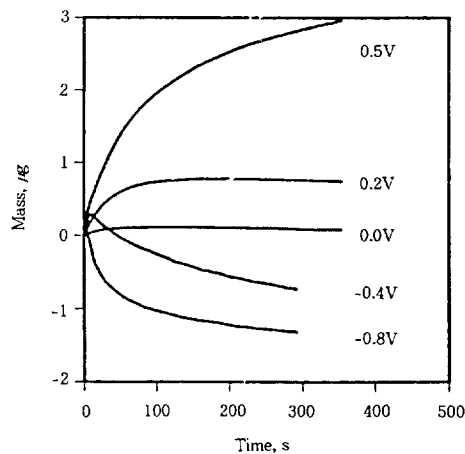
형식전위 (form potential, E_0) 이후부터 필름의 도핑이 진행되어 전하전달반응이 빠른 속도로 일어나기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6은 EQCM을 사용하여 PPY 필름에 정전위를 가하였을 때 시간에 따른 질량변화를 나타낸 것이다. 산화전위에서는 DS의 도핑에 의해 질량이 증가하고 환원전위에서는 도판트가 필름 밖으로 빠져나가므로 질량의 감소가 관찰되었다. 환원전위 (-0.8 V)에서의 질량감소로부터, 정전위를 일정시간 이상 가하면 필름안에서 더 이상 charge compensator로서의 역할을 하지 않는 DS가 고분자 주쇄의 이완으로¹ 필름내에서 일부 빠져나오고 있음을 알 수 있다. 따라서 환원전위에서 이전에 보고된² 바와는 다른 임피던스 스펙트럼을 나타내는 것은 도판트인 DS의 탈도핑이 일어나기 때문이다. 그러나, 산화전위에서의 질량변화와 환원전위에서의 질량변화를 비교해 볼 때 그 변화량에서 다소 차이를 보이고 있는데 PPY/LiDS계의 경우 산화전위 (0.5 V)에서 질량의 증가량이 약 $2 \mu\text{g}$ 이상¹ 반면 환원전위 (-0.8 V)에서는 질량감소가 약 $1 \mu\text{g}$ 이다. 이러한 차이는 환원전위에서 탈도핑이 이루어지더라도 산화전위에서 도핑된 DS의 양만큼 탈도프 되지 못하고, 일부는 이동속도가 빠른 양이온에 의해 필름내에서 염을 형성하여 질량이 더 이상 감소하지 못하기 때문으로 생각된다.

PPY/LiDS계의 산화전위에 따른 임피던스 스펙트



(a)



(b)

Fig. 6. Mass change profiles at a potentiostatic condition : (a) PPY/LiDS and (b) PPY/NaDS.

럼의 변화를 Fig. 7에 나타내었는데, 산화전위가 증가함에 따라 기울기가 급격히 증가함을 알 수 있다. 예를 들어, 0.5 V에서의 스펙트럼을 관찰하면 저항요소를 나타내는 실수부 임피던스, Z' 값의 증가폭은 크게 감소하고, 축전기의 요소를 나타내는 허수부 임피던스, Z'' 값의 기여가 크게 증가되어 나타나는데, 이는 PPY 필름이 축전기로서의 역할을 하게 되어 전하저장능력을 갖기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 식 (1)을 이용하여 스펙트럼의 finite 영역에서 한계 축전용량 (limiting capacitance, C_L)을 구하고 이를 이용하여 PPY의 전하저장능력을 조사하였다.⁸

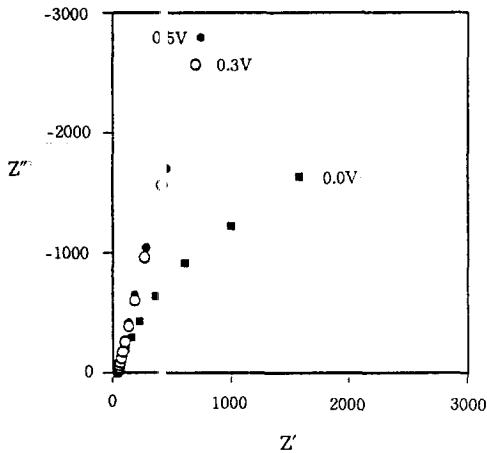


Fig. 7. Nyquist plot for PPy/LiDS system at oxidation potentials.

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_L} \quad (1)$$

여기서 ω 는 각주파수이다. 저주파수 영역에서 임피던스의 허수부인 Z'' 값과 ω 의 역수의 관계를 Fig. 8에 나타내었고, 이로부터 얻어진 한계 축전용량을 PPy/LiDS계의 각 주파수 전달저항과 함께 전위에 대해 도시하였다(Fig. 9). 전위가 증가함에 따라 전하 전달저항은 급격히 감소하고, 한계 축전용량은 형식 전위에서 최고치를 보인 후 약간 감소하여 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이는 산화된 전도성 고분자에서 관찰되는 특성으로 이미 보고된 바 있다.^{1,9,10}

Fig. 10은 PPy/LiDS계에서 각각 -0.5 V와 0.5 V의 전위를 가했을 때 나타난 임피던스 스펙트럼이다. 형식전위 (-0.5 V)에서의 스펙트럼을 조사하면 주파수가 감소함에 따라 허수부 임피던스는 급격히 증가하고 있으며 이는 충분히 도핑이 이루어진 0.5 V에서의 스펙트럼과 유사한 경향을 보이고 있으므로 한계 축전용량이 클 것으로 예상된다. 형식전위 근방에서, 즉 산화가 이루어지기 시작하는 전위에서 도판트인 DS⁻는 PPy 필름안으로 이동하기 시작하여 PPy⁺와 전기적 인력에 의해 결합되고, 결합되지 못한 DS⁻이온들은 고분자 사슬 근처에서 이온의 이중층을 형성하게 된다.^{1,11} 이는 전극과 전해질사이의 계면에서 전기이중층 축전용량이 형성되는 것과 같은 현상으로 설명될 수 있다. 따라서 PPy 필름안에서, 이온의 이

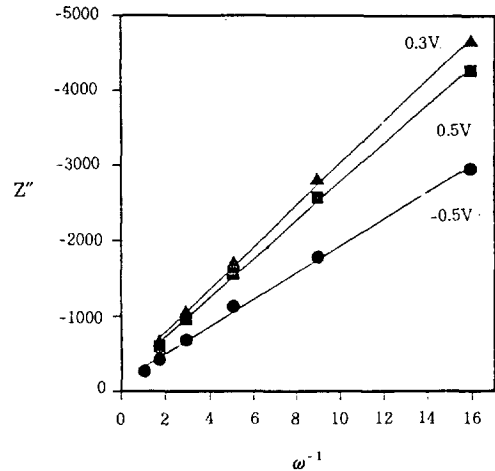


Fig. 8. Imaginary part of complex impedance (Z'') for PPy/LiDS system as a function of ω^{-1} .

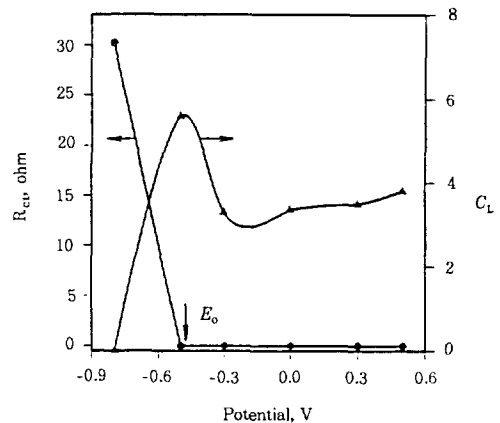


Fig. 9. Limiting capacitance and charge transfer resistance for PPy/LiDS system as a function of potential.

중층이 형성되고 전기적 중성을 이루지 못하고 남게 되는 음이온들은 교류가 가해짐에 따라 mobile layer로서 작용하여 필름안에서 축전기와 같은 역할을 하게 된다. 형식전위에서는 작은 전기적 인력이 작용하여 mobile layer를 이루는 이온들은 교류에 강한 영향을 받아 축전기로서의 역할을 크게 나타내는 반면, 산화전위를 증가시키면 필름 안의 이온들은 강한 전기적 인력으로 mobile layer로서의 역할을 상실하게 되어 교류신호에 따르지 못하는 깊은 위치

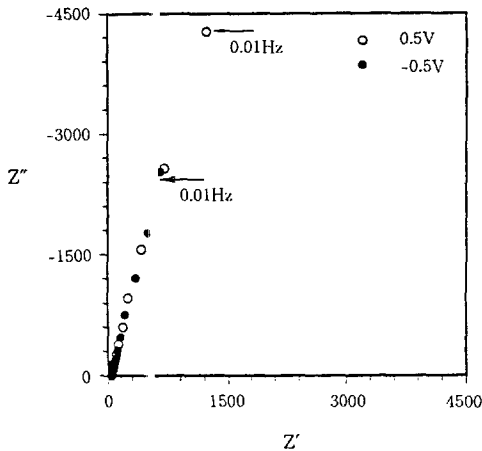


Fig. 10. Nyquist plot for PPY/LiDS system at -0.5 V and 0.5 V.

에 트래핑되며 이로 인하여 다소 축전 효과가 감소하게 된다.¹ PPY/LiDS계와 PPY/NaDS계의 한계 축전용량을 비교해 보면 산화전위 (0.5 V)에서 LiDS를 전해질로 사용하였을 때는 3.68 mF/cm^2 이었고 NaDS를 전해질로 사용하였을 때에는 4.33 mF/cm^2 으로서 더 큰 값을 나타내었다 (Table 1). 이는 Fig. 6의 EQCM 결과와 일치되는 것으로서 NaDS를 전해질로 사용한 경우에, 산화전위 (0.5 V)에서 질량의 증가가 LiDS를 전해질로 사용한 경우보다 약 1.5배 더 큰 것과 관련이 있는 것으로 생각되나 명확하지는 않다.

Fig. 11은 50 mV/s의 주사속도로 실험한 PPY/LiDS계의 cyclic voltammogram이다. 산화전위 (0.5 V)에서 한계 축전용량을 계산하면 약 3.85 mF/cm^2 이다.¹⁰ 그러나, 이 값은 직류를 사용하기 때문에 실제 반응에 참여한 Faradaic 전류와 고분자 주쇄와 도판트사이에서 형성된 이중층에 의하여 형성되는 non-Faradaic 전류 (충전전류)의 영향을 모두 포함하고 있어 임피던스법에 의해 구한 축전용량보다 더 큰 값을 나타내고 있다.

PPY 필름의 경우 산화전위 (0.5 V)의 임피던스 스펙트럼은 확산반응이 전체 반응의 유효단계로서 작용하고 있음을 앞서서 언급한 바 있다. 그러나 임피던스 스펙트럼의 기울기가 -1인 이상적인 확산거동 (semi-infinite)은 아주 작은 영역에서만 관찰되고, 저주파수 영역에서 무한대의 기울기를 갖는 charge

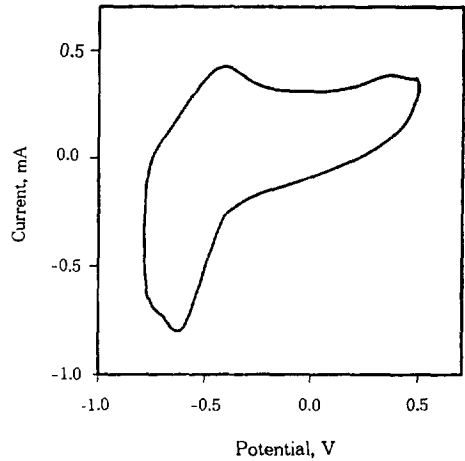


Fig. 11. Cyclic voltammogram for PPY/LiDS system at a scan rate of 50 mV/s.

Table 1. Limiting Capacitance, $C_L (\text{mF/cm}^2)$

	Impedance Spectrum		Cyclic Voltammogram	
	0.3 V	0.5 V	0.3 V	0.5 V
PPY/LiDS	3.49	3.68	3.61	3.85
PPY/NaDS	3.80	4.33	4.00	4.60

saturation 거동 또한 명확히 관찰되지 않는다. 그러므로 이러한 임피던스 스펙트럼으로는 기준에 보고되어진 식으로 확산계수를 구하기가 어렵다 : 즉, semi-infinite 영역 (Warburg 영역)에서 45°의 기울기를 갖는 임피던스의 데이터를 이용하여 확산계수를 구하는데,^{8,12} 이를 위해서는 초기 이동상의 농도인 C_0 값이 필요하다. 그러나, 이 값의 측정이 명확하지 않아 확산계수를 구하는데 어려움이 있다. 다른 접근 방법으로는 finite 영역에서 한계 축전용량 (C_L)과 한계 저항 (R_L)을 이용하여 확산계수를 구하는 방법이 있다. 이 방법 역시 R_L 값을 명확히 결정하기 어려워 확산계수를 구하는데 어려움이 따른다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 “modified Warburg impedance”항을¹³ 도입하여 확산계수를 계산하였다. 확산이 전체 반응속도를 결정하는 계에서 임피던스는 주파수와 기울기에 따라 세부분의 구별되는 영역으로 나누어질 수 있는데 (Fig. 12) 고주파수인 semi-infinite diffusion 영역에서는 스펙트럼의 기울기가 -1인 Warburg거동을 나타내고, 중주파수 영역인 전이 영역에서는 기울기가 -1.5~-2.0을 가지며

저주파수 영역인 finite diffusion 영역 (charge saturation 영역)에서는 -2.0보다 급격한 기울기를 갖는다. “modified Warburg impedance”항이 도입된 식으로 나타낸 임피던스는 아래와 같다.¹⁴

$$Z' = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \left\{ \frac{\operatorname{si} \operatorname{sh}(\Psi) - \sin(\Psi)}{\operatorname{co} \operatorname{sh}(\Psi) - \cos(\Psi)} \right\}$$

$$Z'' = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \left\{ \frac{\operatorname{si} \operatorname{sh}(\Psi) + \sin(\Psi)}{\operatorname{co} \operatorname{sh}(\Psi) - \cos(\Psi)} \right\} \quad (2)$$

$$\Psi = \sqrt{\frac{2\omega l^2}{D}}$$

여기서 l 은 필름 두께이며, 임피던스 식에서 실수부에 대해 허수부의 임피던스를 미분하면 기울기를 나타낼 수 있고 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{dZ'}{dZ''} = - \frac{\left[\frac{C}{C_2} \frac{S_1^2}{C_2^2} - \frac{S_1}{\Psi C_2} \right]}{\left[1 - \frac{S_1 S_2}{C_2^2} - \frac{S_2}{\Psi C_2} \right]} \quad (3)$$

여기서 $S_1 = \operatorname{si} \operatorname{sh}(\Psi) + \sin(\Psi)$,
 $S_2 = \operatorname{si} \operatorname{sh}(\Psi) - \sin(\Psi)$,
 $C_1 = \operatorname{co} \operatorname{sh}(\Psi) + \cos(\Psi)$,
 $C_2 = \operatorname{co} \operatorname{sh}(\Psi) - \cos(\Psi)$ 이다.

각 전해질에 따르는 PPy 필름의 Nyquist plot에서 임피던스 스펙트럼의 기울기가 -2.0의 값을 갖는 전이 영역을 결정하여 확산계수 D 를 계산하였다. 이 방법이 앞서 설명했던 방법들보다 더 정확한 확산계수를 얻을 수 있는 이유는 전이 영역에서의 어떤 주파수에서도 구할 수 있고 또한 이동상의 초기농도에 관계없이 얻을 수 있기 때문이다. 그리고, 이렇게 구한 확산계수를 finite 영역에서 R_L 을 추정하여 구한 확산계수 및 CA를¹¹ 이용하여 구한 확산계수와 비교하여 Table 2에 나타내었다. PPy/LiDS의 경우 산화전위 0.5 V에서 CA로 구한 확산계수는 $2.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이고, finite 영역에서 구한 값은 $5.59 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 전이 영역에서 구한 $1.88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 보다 더

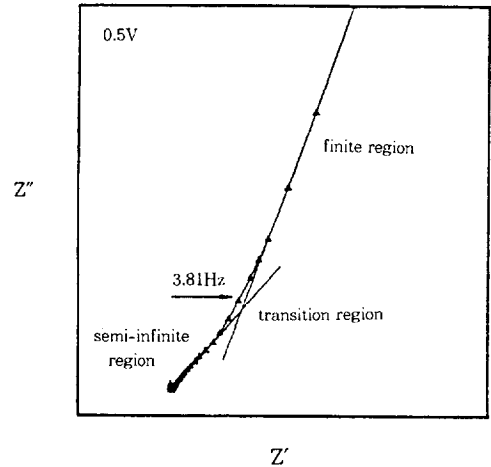


Fig. 12. Nyquist plot for PPy/LiDS system at 0.5 V.

Table 2. Diffusion Coefficient (cm^2/s) at 0.5 V

	Finite Region	CA	Transition Region
PPy/LiDS	5.59×10^{-10}	2.51×10^{-11}	1.88×10^{-9}
PPy/NaDS	3.80×10^{-10}	.	7.94×10^{-10}

작은 값들을 나타내고 있다. CA의 경우, 전이 영역에서 구한 값보다 작은 확산계수를 나타내고 있는 이유는 실험시 양이온과 음이온의 움직임이 모두 확산계수에 기여하고 있기 때문이라고 생각되는데, Panero 등의¹⁶ 보고에 의하면 고분자 내·외로 이온이 이동할 때 음이온과 양이온이 모두 움직이는 경우의 확산계수는 하나의 이온이 움직이는 경우보다 더 작은 확산계수값을 갖는다고 하였다. 따라서 임피던스 스펙트럼의 전이 영역에서 얻은 확산계수는 필름 내에서 순수한 DS만의 확산계수로서 $1.88 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 나타내고, CA로 구한 확산계수는 필름 안으로의 음이온의 이동과 필름 밖으로 빠져나가는 양이온의 거동을 모두 포함한 값으로서 이보다 작은 $2.51 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 을 갖는다. 따라서 양이온에 비해 훨씬 큰 분자량을 갖는 음이온을 도판트로 사용된 계에서는 CA만을 이용할 경우에 도판트의 확산계수를 정확히 제시하지 못하는 것으로 생각된다.

결 론

양이온의 종류에 따른 PPy/DS 계의 산화·환원반

용을 임피던스법을 이용하여 조사하였다. PPy/DS계의 Nyquist plot 으로부터 관찰하면 환원전위 (-0.8 V)에서는 전체 주파수 영역에 걸쳐 반응영역이 명확히 나타나므로 전하전달반응이 전체 반응의 율속 단계로서 작용함을 알 수 있었다. 이는 EQCM의 결과에서 확인되듯이 환원전위에서 DS가 PPy 필름밖으로 빠져나가는 탈도핑에 의한 것으로 생각된다. 환원전위에서는 각 전해질에 따른 PPy의 전하이동이 율속 단계로 작용하며, 전하이동저항은 PPy/LiDS, PPy/NaDS 및 PPy, TBADS계의 경우 각각 30.2 Ω , 38.5 Ω , 1,600 Ω 이었다. 이는 LiDS, NaDS를 전해질로 사용하는 경우, DS의 탈도핑과 함께 이동속도가 빠른 양이온이 필름의 내부에서 빠져나가지 못한 DS와 염을 형성하여 이들이 가지는 이온전도도로 인하여 작은 저항값을 갖는다. 그러나, TBADS를 전해질로 사용하는 경우에는 TBA⁺의 이온크기가 커서 환원전위를 가하더라도 필름안으로 이동하기가 어려워 TBA⁺와 염을 형성하지 못하므로 저항값이 크게 나타났다.

환원전위에서 산화전위로 이동되어감에 따라 임피던스 스펙트럼의 기울기는 급격히 증가하였다. 이는 도핑이 진행됨에 따라 PPy 필름안에서 이중층이 형성되어 전하저장능력을 갖기 때문이다. 이 때 한계 충전용량을 구하기 위해 이의 존재가 명확히 나타나는 CV가 이용되기도 하나 이 측정에서 나타나는 전류는 실제전류 외에도 충전전류를 포함하고 있어 정확한 값을 구하기는 어렵다. 따라서 임피던스법을 이용하여 좀 더 실제 값에 접근할 수 있었다.

도판트의 확산계수를 전이 영역의 값을 이용하여 계산하여 PPy/LiDS계의 경우 산화전위에서 $\sim 10^{-9}$ cm²/s²의 값을 얻었다. 환원상태에서는 양이온과 음이온이 함께 이동하므로 도판트의 확산계수를 구하기 어렵고 도판트인 음이온에 의해 도핑이 충분히 이루어진 산화전위에서는 양이온의 영향을 충분히 배제할 수 있으므로 도판트의 확산계수를 필름의 산화전위에서 구하는 것이 더 많은 신뢰성을 부여한다고 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 한국학술진흥재단의 94 학술연구 조성비에 의하여 연구되었기에 감사드립니다. 그리고, 기기 (IM6) 사용에 많은 도움을 주신 아주대학교 화학과 모선일 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Tanguy, N. Mermilliod, and M. Hoclet, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(4), 795 (1987).
2. H. W. Rhee, J. M. Ko, J. K. Kim, and C. Y. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 207 (1993).
3. K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda, and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 417 (1995).
4. M. K. Song, M. S. Gong, and H. W. Rhee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, submitted in 1995.
5. M. K. Song, I. H. Yeo, H. D. Kim, and H. W. Rhee, *Polymer (Korea)*, **19**(6), 734 (1995).
6. C. Y. Kim, H. W. Rhee, and K. S. Min, ROK Patent Application 89-18889 (1989).
7. J. E. B. Randles, *Discuss. Farad. Soc.*, **1**, 11 (1974).
8. C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(2), 343 (1980).
9. S. W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4671 (1984).
10. R. A. Bull, F.-R. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1009 (1982).
11. N. Mermilliod and J. Tanguy, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(6), 1073 (1986).
12. R. D. Armstrong, B. Lindholm, and M. Sharp, *J. Electroanal. Chem.*, **202**, 69 (1986).
13. S. Motupally, C. C. Streinz, and J. W. Weinder, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(5), 1401 (1995).
14. R. D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 177 (1986).
15. T. Osaka, K. Naoi, and S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(9), 209 (1987).
16. S. Panero, P. Prosperi, S. Passerini, B. Scrosati, and D. D. Perlmutter, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(12), 3729 (1989).