

3-옥틸티오펜의 전기화학적 중합법에 의한 탄소재료의 표면 전착

전재숙 · 김정재 · 이경우* · 김정수**†

충남대학교 공과대학 고분자공학과,

*BK21 에너지환경소재 혁신인력양성사업단, **충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

(2010년 5월 10일 접수, 2010년 6월 29일 수정, 2010년 7월 15일 채택)

The Electrodeposition on Carbon Materials with *In Situ* Electrochemical Polymerization of 3-Octylthiophene

Jae Sook Jeon, Jeong Jae Kim, Kyungwoo Lee*, and Jeong Soo Kim**†

Department of Polymer Science & Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

*BK21 Energy & Environmental Mater. Center,

Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

**Graduate School of Green Energy Technology,

Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

(Received May 10, 2010; Revised June 29, 2010; Accepted July 15, 2010)

초록: 탄소재료의 표면을 개질하고 이를 광전자 기능소자의 전극 재료로서 응용하는 가능성을 모색하기 위하여 탄소재료의 표면을 폴리(3-옥틸티오펜)으로 전기화학적 방법에 의하여 전착하는 것을 연구하였다. 전착의 기질로 사용되는 탄소재료의 형태로는 시판되는 탄소종이 및 탄소섬유를 택하였으며, 전기중합에 사용되는 단량체의 농도, 전해질의 농도, 인가전압의 변화, 순환전압전류법 사이클 회수를 달리하여 그 영향을 관찰하였다. 단량체의 농도와 전해질 농도의 증가, 인가전압의 증가, 순환전압전류법 사이클 회수의 증가에 따라 탄소종이와 탄소섬유에 중합된 폴리(3-옥틸티오펜)의 양이 증가함을 관찰하였으며, 중합속도에 미치는 영향을 각각의 변수에 대한 지수를 측정해서 분석하였다. 폴리(3-옥틸티오펜)이 중합된 탄소재료의 표면은 주사전자현미경을 통해 관찰하였고 그 구조를 FTIR-ATR로 분석하였다.

Abstract: The electrochemical coating of poly(3-octylthiophene) on carbon materials was studied in order to investigate the application possibility of the modified carbon materials in the photoelectronic devices. Commercial carbon paper and carbon fiber were used as substrate electrodes for electrochemical coating. The coating behaviors were analysed with the variation of monomer and electrolyte concentration, applied potential, and cycling number in cyclic voltammetry. The coating rate of poly(3-octylthiophene) formed on the substrate were proportional to the monomer and electrolyte concentration, applied potential, and cycling number with each independent exponent. The structure and morphology of electrochemically polymerized poly(3-octylthiophene) was investigated with scanning electron microscopy and FTIR reflectance measurement.

Keywords: electrochemical coating, 3-octylthiophene, carbon material, photoelectronic electrode.

서 론

금속이나 무기재료와 비교하여 고분자재료는 고유한 유연성과 경량성을 포함하여 소자의 제조에 있어서도 저온가공이 가능하고 인쇄술에 사용되는 기법이나 용액상태의 가공법을 적용할 수 있는 등 여러 가지 저비용 가공법을 적용할 수 있는 장점이 있다. 따라서 전기 전도성의 유기화합물이나 고분자재료를 전자소자 및 광전자소자의 부

품소재로 이용하려고 하는 연구가 다각도로 진행되고 있다. 이러한 연구에 있어서 많이 이용되는 대표적인 고분자재료의 기본 구조는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, poly(phenylene vinylene), polyfluorene 등이 있는데 결사슬의 변화나 공중합화를 통하여 다양한 구조의 고분자재료를 합성하고 그 전기적 성질 및 광적 성질을 연구하고 있다. 이들 고분자 물질들은 트랜지스터, 발광소자, 광기전셀(photovoltaic cell), 센서 등의 소자에 응용하는 다양한 연구와 기술개발이 있어 왔으며 부분적으로는 제품화의 단계에까지 도달한 것도 있다.¹

이러한 전도성 고분자 중에서도 폴리티오펜 및 그 유도체 고분자

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jskim@cnu.ac.kr

들은 분자량, 입체구조의 조정이 상대적으로 용이하여 광전자 기능성의 여러 가지 소자에 특히 많이 사용되는데 유기용매에 대한 용해성, 용융가공성의 부여 등의 목적으로 긴 사슬의 알킬 그룹이 도입되고 있으며 이중에서도 poly(3-octylthiophene) (P3OT)과 poly(3-hexylthiophene)이 가장 많이 검토되고 있다.²⁻⁴

유기원으로 구성되고 전기전도성을 가진 재료들 중에서도 실제로 가장 광범위하게 이용되고 있는 재료는 탄소재료이다. 다양한 형태의 탄소재료 중에서도 sp^2 결합을 일정량 이상 포함한 전도성 카본블랙, 흑연, 탄소섬유 등은 오래전부터 각종 전기전자 재료, 에너지 저장 및 변환재료로 다양하게 이용되고 있다. 최근 들어서는 탄소나노튜브, 풀러렌, 그래핀 등의 새로운 탄소 동소체가 알려지면서 이를 이용하려고 하는 연구와 기술개발이 전 세계적으로 매우 활발하게 이루어지고 있다. 탄소재료는 sp^2 결합의 함량과 구조에 따라서 광범위한 영역의 전기전도성을 나타내어 전기전도체에서 반도체 영역에까지 다양한 전극재료로서 유용하게 응용될 수 있으며 고유한 열전도성, 내열성, 내화학적 성 등으로 그 응용범위가 실로 넓다고 볼 수 있다.⁵

최근에는 이러한 탄소재료를 광전자소자의 기능전극으로 이용하기 위한 다양한 방법들이 모색되고 있다. 광전자소자에 사용되는 각종 금속을 대신하여 탄소재료를 전극으로 사용하기 위해서는 반도체와 접촉하는 탄소전극의 일함수(work function)가 소자의 특성에 맞게 조절되어야 한다.^{6,7} 탄소재료의 일함수를 조정하여 광활성층과 접촉하는 광기전전지(photovoltaic cell)나 발광소자의 접촉전극으로 이용할 수 있다면 기존에 사용되던 알루미늄, 은, 구리를 대신할 수 있는 유연한 전극재료가 가능하며 이는 곧 유연한 태양전지나 발광소자의 제조에 까지 적용될 수 있을 것이다.^{8,9}

금속전극에 전도성 고분자를 코팅하여 개질한 전극을 각종 센서, 광촉매 등에 응용하는 연구는 오래전부터 다양하게 연구되어 왔다.¹⁰ 탄소섬유를 전극으로 전기중합에 의한 전도성 고분자의 코팅은 폴리아닐린,¹¹ 폴리피롤,¹² 그리고 이들의 공중합체에 대하여 알려져 있으며, 티오펜 유사체의 경우 3-메틸티오펜과 카바졸의 공중합체가 알려져 있다.¹³

본 연구는 탄소재료를 광기능소자 전극으로 사용하기 위한 재료의 제조에 앞서, 탄소재료를 유연한 전극으로 사용할 수 있는 가능성과 전착된 전도성 고분자와의 계면 상태를 관찰하기 위한 준비과정의 기초연구이다. 그리하여 상업적으로 공급이 가능한 탄소종이나 탄소섬유의 표면에 광기능성 고분자의 하나인 P3OT를 전기중합을 통해 전착하여 발광소자나 태양전지에 적용할 수 있는지를 관찰하고자 한다. 탄소재료로 탄소종이나 탄소섬유를 선택한 이유는 궁극적으로 이를 유기태양전지나 유기발광다이오드(OLED)의 알루미늄, 구리, 은 등의 금속전극을 대체하기 위함이며 전도성 고분자로 P3OT를 선택한 이유는 P3OT가 poly(3-hexylthiophene)과 함께 고분자 태양전지의 광흡수 소재로 가장 많이 사용되기 때문이다. 여기에서 관찰된 여러 가지 결과들은 대부분의 전기전도성 고분자들이 전기화학적 방법으로 중합할 수 있다는 점에서 다른 탄소재료 및 다른 전도성 고분자의 전착에도 확대 적용될 수 있을 것으로 본다.

실 험

시약 및 장비. 전기중합에 사용된 단량체는 3-옥틸티오펜(Aldrich,

97%)이며, 용매는 아세트니트릴(Samchun, 99%), 전해질로는 tetra-butylammonium tetrafluoroborate(Aldrich) (TBATF)를 사용하였다. 전기중합 장비로 EG&G Model 273A Potentionstat/Galvanostat를 사용하였다. 작업전극으로 사용된 탄소재료로 탄소종이(carbon paper, CP)는 Toray사의 TGP-H-060(0.19 mm)과 TGP-H-090(0.28 mm)이며 탄소섬유(carbon fiber, CF)는 태광 TZ-307(3 K) 탄소직포로부터 분리하고 절단하여 사용하였다.

전기중합에 의한 P3OT 합성. 아세트니트릴 15 mL에 정해진 농도(0.067 M 혹은 0.133 M)가 되도록 단량체 3-옥틸티오펜과 전해질 TBATF를 각각 용해시킨 후 순환전압전류법에 의해 사이클 횟수(20, 50, 80회)를 변화시키면서 전기중합을 하였으며 주사속도는 50 mV/sec로 고정하였다. 정전압법을 사용하는 경우 인가전압의 범위는 1.4~2.0 V, 전기중합 시간의 범위는 900초에서 2700초이다. 작업전극(working electrode)으로 사용된 탄소종이의 크기는 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 이고 전기중합을 위한 용액에 담기는 부분은 $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 로 유지하였다. 탄소섬유의 경우 필라멘트가 평행하게 접착된 폭 2 mm 내외의 리본형 탄소섬유 집합체를 길이 2 cm로 절단하여 사용하였으며 역시 용액에 담기는 부분은 1.5 cm로 고정하여 중합하였다. 작업전극과 상대전극(counter electrode)의 간격은 0.5 cm로 일정하게 해 주었다. 탄소종이와 탄소섬유는 각각 아세트산과 에탄올로 세척하였으며 전기중합은 질소분위기하에서 진행하였다.

전기중합을 통해 실제 전착(electrodeposition) 코팅된 P3OT의 양은 작업 전극의 무게증가를 측정하여 구하였으며 얻어지는 이론적인 무게의 증가(theoretical weight gain, TWG)는 다음 식 (1)로 계산하였다.

$$TWG = \frac{194.35C}{96500} \quad (1)$$

여기서, C는 측정된 누적 전류의 양 즉 총전하량(coulomb)을 나타내고 194.35(g/mole)는 고분자 주사슬내의 3-옥틸티오펜 반복단위의 분자량, 그리고 96500(coulomb/mole)은 페러데이 상수로 전자의 전하에 아보가드로수를 곱하여 얻어지는 잘 알려진 상수이다. 전기중합에서 사용된 상대전극은 백금전극이며 참조전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다.

분석. P3OT로 코팅된 탄소종이 및 탄소섬유의 표면은 SEM(Jeol, JSM-670F)으로 관찰하였고 그 화학구조는 FTIR-ATR(Smith, Bio-Rad digilab division FTS-165)로 확인하였다.

결과 및 토론

SEM 표면 분석. 전기화학적 중합에 의하여 P3OT가 전착된 탄소종이의 표면을 SEM으로 관찰하였고 그 사진을 Figure 1에 나타내었다. P3OT가 표면 중합되기 전 탄소종이의 구조는 배율을 달리한 사진을 통하여 Figure 1의 (a)와 (c)에서 보여주고 있다. 이와 비교하여 P3OT가 전착된 후의 변화된 모양은 각각 (b)와 (d)에 나타나 있다. SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 매끄러운 탄소종이의 표면에 P3OT 입자가 부착되어 있음을 알 수 있다. 사진에서 알 수 있듯이 탄소재료를 축으로 하고 P3OT를 껍질로 하는 전선과 같은 이상적인 구조와는 거리가 있고, 또 전착된 전도성 고분자 P3OT의 부착안정성도 일반 코팅용 고분자의 부착안정성에 비해서 전도성 고분자의 특성

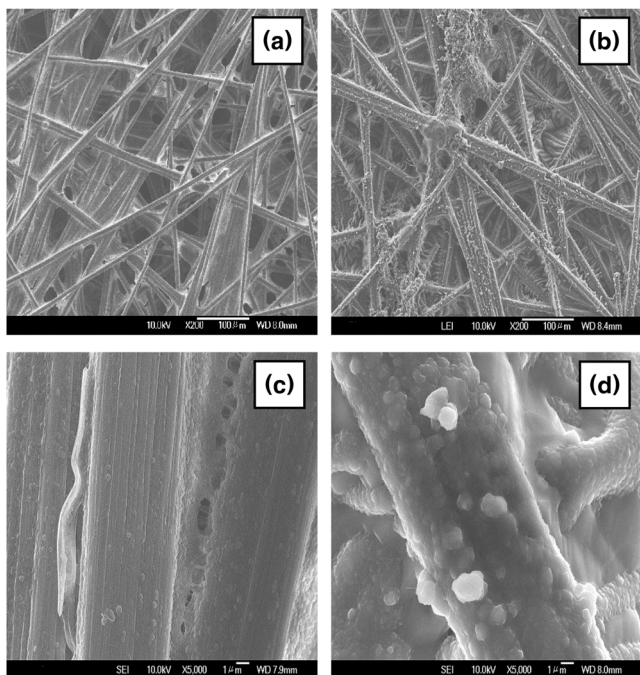


Figure 1. SEM microphotographs ($\times 200$, $\times 5000$) of carbon paper before (a), (c) and after (b), (d) electrodeposition of P3OT by electrochemical polymerization.

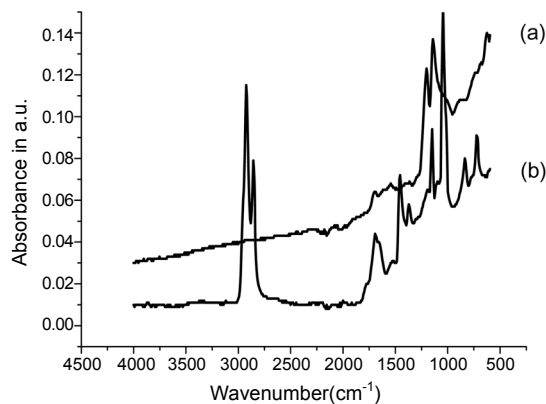


Figure 2. FTIR-ATR spectra of carbon paper substrate (a); P3OT electrodeposited on carbon paper (b).

상 매우 떨어진다. 그러나 본 연구에서 전착된 전도성 고분자는 광기능성 발현이 우선이므로, 태양전지에의 응용을 위해서는 엑시톤의 확산거리인 수십나노미터 범위안에서 이러한 입자가 결점이 적은 고분자 미세결정을 많이 포함한 입자가 전착될수록 좋다. 나아가 최대한 구조의 균일성이나 부착안정성의 개선을 위한 연구가 광기능성 소자의 제조시 충분히 고려되어야 할 것으로 본다. 본 연구에서는 전기화학적 중합을 통하여 탄소재료의 표면을 전도성 고분자로 전착할 수 있음을 확인할 수 있으며 보다 결점이 적은 구조는 전기화학적 중합속도와 관련된 여러 가지 변수, 즉 단량체 및 전해질의 농도, 인가 전압, 주사속도 등을 조정하여 개선할 수 있을 것으로 생각한다.

FTIR-ATR 분석. Figure 2에 P3OT가 전착되기 전의 탄소종이와 전착 후의 탄소종이의 표면전반사(attenuated total reflectance,

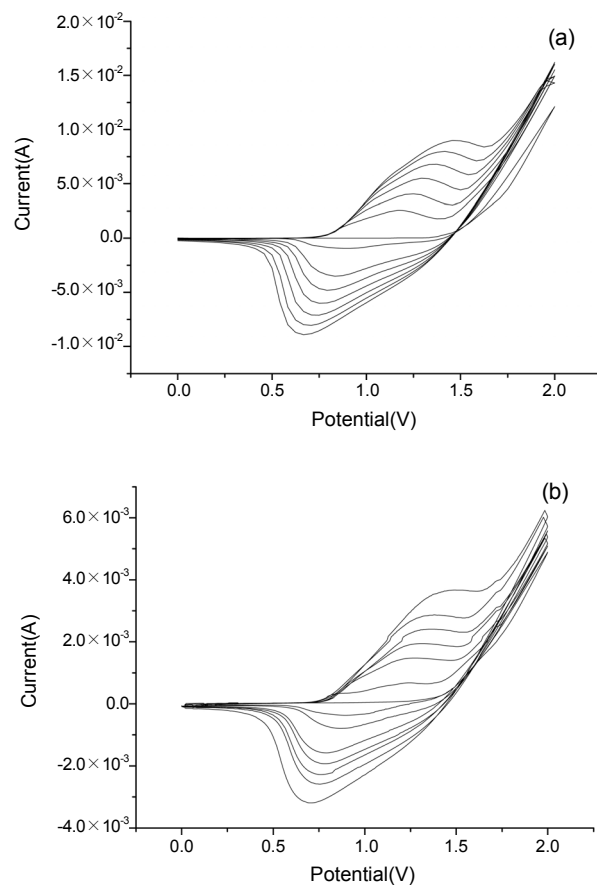


Figure 3. Cyclic voltammogram of P3OT/carbon paper (a); carbon fiber (b) during the electrochemical polymerization of 3OT with the concentration of $[M]=0.067$ and $[Elec]=0.067$.

ATR) 적외선 분광스펙트럼이 나타나 있다. 탄소종이의 경우 방향족 고리의 변형(deformation) 특성피크만 나타난 반면 전착된 탄소종이의 경우 지방족 옥틸 그룹의 존재로 인한 $2952\sim 2849\text{ cm}^{-1}$ 의 C-H 대칭 및 비대칭 신축(stretching) 특성 피크와 $1660\sim 1594\text{ cm}^{-1}$ 의 티오펜 고리 신축 특성피크가 나타났다. 여기에 옥틸기의 메틸 및 메틸렌 그룹의 변형으로 발생하는 1390 cm^{-1} 의 특성피크로 P3OT가 전기중합에 의해 탄소종이의 표면에 전착되었음을 알 수 있으며 표면반사를 이용한 FTIR인 관계로 표면에 전착된 P3OT가 탄소종이에 비하여 미량임에도 불구하고 그 특성피크들이 상대적으로 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Cyclic Voltammetry. 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린 등의 전도성 고분자의 전기화학적 중합은 그 형성 메커니즘에 있어서는 조금씩 차이가 나지만 모두 전기화학적 산화과정을 통해 형성된 양이온 라디칼의 커플링에 의한 것으로 알려져 있다.¹ Figure 3은 순환전압전류법에 의한 P3OT의 전기화학적 중합에 대한 순환전압전류도(cyclic voltammogram)를 나타내고 있다. 곡선의 모양은 전기화학적 중합법에 의하여 전도성 고분자를 합성할 때 나타나는 전형적인 순환전압전류도의 모양을 나타내고 있는데 사이클 수가 증가할수록 탄소재료의 표면에 부착된 P3OT의 반복적인 산화($1.2\sim 1.5\text{ V}$)와 환원($0.6\sim 0.8\text{ V}$)의 전류가 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 사이클 수가 증가할수록 탄소재료의 표면에 부착되는 P3OT의 양이 증가하는 것을 증

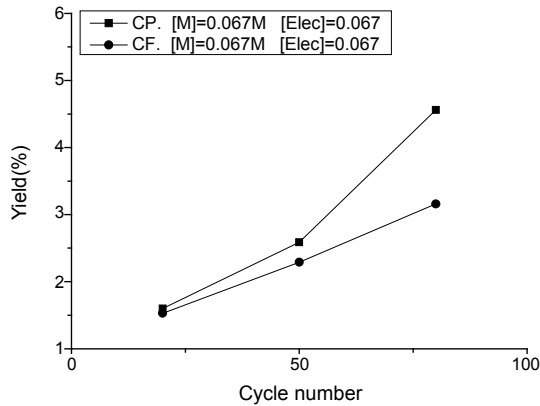


Figure 4. The yield increase of P3OT electrodeposition on carbon paper and carbon fiber with increasing cycle number.

명하고 있다. Figure 3(a)는 탄소종이를 작업전극으로 사용한 경우이고 (b)는 탄소섬유를 작업전극으로 사용한 경우이다. 실험에 사용된 탄소종이의 무게는 14~15 mg 정도이고 탄소섬유의 무게는 4.0~4.5 mg 정도이다. 전기화학 셀에 투입된 단량체의 양에 대하여 탄소재료에 전착된 P3OT의 양을 수득률(yield, %)로 정의하여 Figure 4에 나타내었다. 사이클 수가 증가할수록 전착되는 P3OT의 양이 탄소종이나 탄소섬유 모두 증가하는 것을 알 수 있으며 단순한 수득률에 있어서는 탄소종이의 경우가 높으나 작업 전극의 무게를 고려한 상대적인 양에 있어서는 탄소섬유의 경우가 오히려 높은 수득률을 나타내는 일정한 경향을 보이고 있는데 이는 탄소섬유의 경우가 단위무게당 섬유 표면적이 높아서 생기는 현상으로 생각된다. 사이클 수가 증가하여 P3OT가 중합되는 양이 많아질수록 전기화학 셀 내부의 용액은 황색이 짙어지게 되는데 이는 전기화학적 산화과정을 통해 작업 전극인 탄소에 전착되지 못하고 용액 속에 분산되어 남아 있는 단량체, 다이머, 올리고머 등이 산화 혹은 환원된 화합물들의 양 또한 증가하기 때문에 일어나는 현상으로 추정된다.

인가전압의 변화. Figure 3의 순환전압전류도의 첫 번째 사이클을 보면 3-옥틸티오펜은 1.5 V 이상의 인가전압에서 산화가 시작되는 것을 알 수 있다. 탄소재료의 표면에 P3OT의 전기중합을 전정압법으로 시행하여 인가전압의 영향을 분석한 결과가 Figure 5에 나타나 있다. 인가전압이 1.2 V와 1.4 V에서는 용액의 색 변화가 일어나지 않았으며 탄소종이 및 탄소섬유의 표면에 중합이 진행되면서 나타나는 입자의 부착이 관찰되지 않았다. 그러나 1.6 V 이상의 전압이 가해졌을 때 전해액이 황색으로 변하는 현상과, P3OT가 탄소재료 작업전극의 표면에 형성되는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 작업전극으로 사용한 탄소종이와 탄소섬유 모두 인가전압이 높아질수록 정해진 시간에 P3OT의 수득률이 증가하였으며 순환전압전류법의 경우와 동일하게 수득량의 절대치는 탄소종이가 탄소섬유보다 항상 높았으나 전극의 단위무게당 수득률에 있어서는 탄소섬유의 경우가 높다고 볼 수 있다. 인가전압이 2.0 V 이상이 되면 전기화학적 중합속도는 매우 빨랐으며 많은 양의 P3OT가 전착되었다. 그리고 2.2 V 이상에서는 중합반응이 거의 폭발적으로 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 단위시간당 수득률은 결국 중합속도, R_p 에 비례하는 값이다. 중합속도의 인가전압 의존성을 분석하기 위하여 그 값들의 로그-로그 플롯을 얻고 그 기울기를 분석한 결과 그 값은 탄소종이의 경우 8.7,

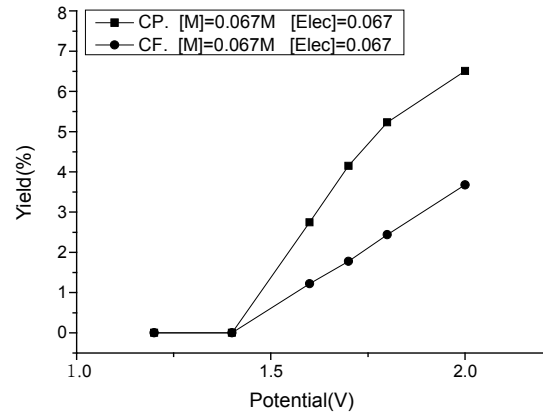


Figure 5. The yield increase of P3OT electrodeposition on carbon paper and carbon fiber with the increase of applied potential.

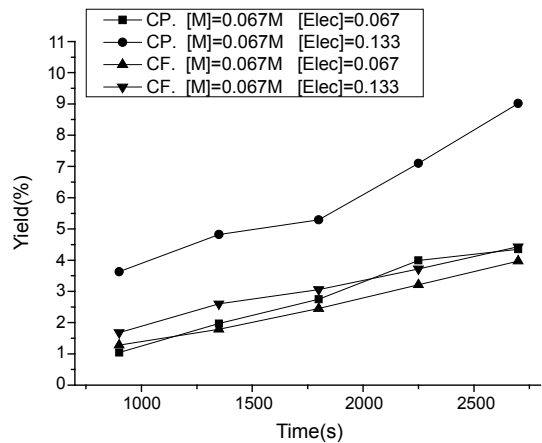


Figure 6. The yield increase of P3OT coating on carbon paper and carbon fiber with electrochemical polymerization time and electrolyte concentration.

탄소섬유의 경우 7.9가 각각 얻어졌다. 이는 $R_p \propto [V]^a$ 의 관계식에서 지수 a 의 값이 8.7 혹은 7.9를 나타내는 것으로, 보고된 폴리아닐린의 경우인 2.57보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있어 티오펜 유사체는 전기중합에 있어서 전착층의 균일한 전착을 위해서는 세밀히 조정된 최적의 인가전압과 전기화학적 중합의 조건을 찾아내어야 함을 보여주고 있다.¹¹

전해질 및 단량체 농도의 변화. 전해질의 농도를 달리하여 P3OT 수득률의 증가 과정을 관찰한 결과가 Figure 6에 나타나 있으며, 전기중합을 하는 시간이 증가할수록 P3OT의 수득률이 같이 증가하고, 이는 예상할 수 있는 전형적인 전기중합의 형태이다. 여기에서 인가전압은 1.8 V로 일정하게 유지하였고 단량체의 초기농도도 0.067 M로 일정하다. 앞의 경우와 같이 여기에서도 수득률의 절대량은 탄소종이의 경우가 탄소섬유의 경우보다 높은 결과를 보여주고 있으며 전해질의 농도가 높을수록 수득률이 높아지며 중합속도 또한 높아지는 것이 나타나고 있다. 중합속도와 전해질의 농도 $[Elec]$ 의 로그-로그 플롯으로부터 역시 $R_p \propto [Elec]^a$ 의 지수 a 의 값을 얻을 수 있었으며 그 값은 평균 0.33이었다. 본 연구에서의 전해질 농도는 일반적인 전기중합의 전해질의 농도보다는 낮는데 폴리아닐린의 경우 전해질의

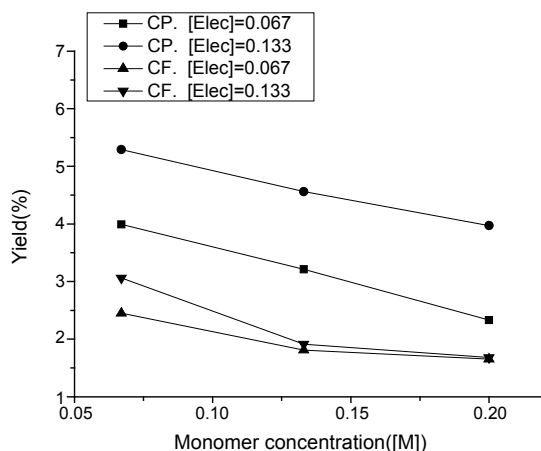


Figure 7. The yield decrease of P3OT coating on carbon paper and carbon fiber with the variation of monomer concentration at the electrochemical polymerization time 1800 sec.

Table 1. The Comparative Values of Electrodeposited Weight Gain (EWG) in Unit of Miligram and Their Efficiency (%) to the Theoretical Weight Gain (TWG) of Carbon Materials

[M] ^a	CP				CF			
	[E]=0.067		[E]=0.133		[E]=0.067		[E]=0.133	
	EWG (mg)	Eff. (%)	EWG (mg)	Eff. (%)	EWG (mg)	Eff. (%)	EWG (mg)	Eff. (%)
0.067	7.8	54.9	10.2	62.6	4.8	47.5	6.0	48.0
0.133	12.3	70.3	17.8	76.4	7.1	62.3	7.5	68.2
0.200	13.7	74.1	23.3	80.1	9.7	71.3	9.9	78.0

^aMonomer and electrolyte concentrations are denoted in moles per liter. The efficiency indicate the ratio of electrodeposited weight gain(EWG) to the theoretical weight gain(TWG) calculated from cumulated currents.

농도가 0.5 M 이상이 되었을 때 전해질의 농도증가에 따른 전기중합의 속도가 급격히 증가하여 그 지수의 값이 3에 이르는 것으로 보고되고 있다.¹¹ Figure 7에는 단량체의 농도 변화에 따른 수득률의 변화가 나타나 있다. 단량체 농도의 증가와 함께 탄소재료 전극에 얻어지는 P3OT의 무게는 증가했지만(Table 1) 수득률은 Figure 7에서와 같이 감소하는 경향을 보였다. 이는 수득률이란 전기화학 셀에 투입되는 단량체의 양에 대한 전착된 P3OT의 양을 나타낸 것으로 단량체의 농도가 높을수록 전기중합에 의하여 P3OT로 탄소재료에 전착되는 효율이 상대적으로 떨어지는 것을 알 수 있다. 중합속도와 단량체의 농도 [Mon]의 로그-로그 플롯으로부터 역시 $R_p \propto [Mon]^a$ 의 관계식을 얻을 수 있었으며 이때 얻어진 지수 a 의 평균값은 0.37이었다.

지금까지의 모든 정전압 전기화학적 중합으로부터 얻어지는 1차 데이터는 시간 t 에 대한 전류 I 의 곡선이다. 여기에서 곡선의 전류 I 를 적분하면 전기화학적 중합을 위해서 가해진 전하량 Q 가 얻어지고 Q 는 탄소재료 작업 전극에 전착되는 P3OT의 수득량에 비례한다. 즉 전하량 Q 로부터 식 (1)에 나타난 바와 같이 이론적인 무게의 증가 TWG를 구할 수 있으며 이를 실제의 P3OT 수득량과 비교함으로써 전기중합의 효율을 계산해 낼 수 있다. Figure 8은 전하량에 의해 구해진 P3OT의 이론적인 무게증가 TWG와 비교하여 실제 탄소재료 작업전극에 전착된 P3OT의 양 EWG(electrodeposited

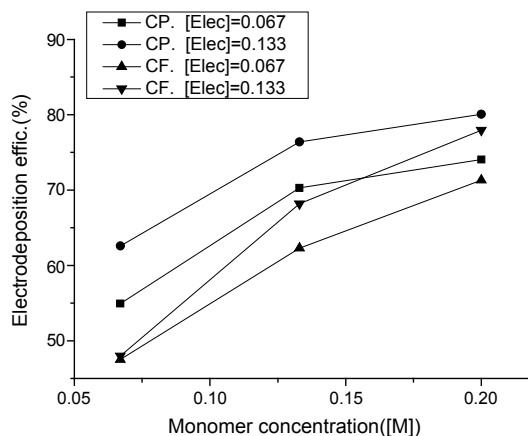


Figure 8. The efficiency increase of electrodeposition of P3OT with the increase of monomer concentration.

weight gain)의 비, 즉 EWG/TWG(%)를 비교하여 보여주고 있다. Figure 8에 나타난 바와 같이 P3OT의 전기중합 효율은 탄소종이의 경우가 탄소섬유보다 높으며, 본 연구의 경우와 같이 낮은 전해질의 농도범위에서는 전해질의 농도가 증가할수록 효율이 증가한다. 또한 단량체의 농도 증가 또한 전착되는 P3OT의 효율을 증가시키기는 하나 전기화학 전극에서 얻을 수 있는 P3OT의 수득률은 상대적으로 감소한다. 정전압법에 의한 전기화학적 중합에서 단량체의 농도 증가는 상대적인 전해액을 통한 전류의 감소를 유발하며 이는 곧 수득률이 감소하는 결과를 낳게 된다. 전류의 감소는 곧 TWG의 감소를 의미하며, TWG의 감소는 전기전착의 효율 즉 EWG/TWG의 증가로 이어지게 된다.

결론

전기화학적 중합을 통해 탄소재료인 탄소종이와 탄소섬유의 표면에 P3OT을 전착하였다. 순환전압전류법 사이클 수와 인가전압의 세기, 시간, 단량체와 전해질의 농도를 변화시켜 탄소종이와 탄소섬유에 코팅된 P3OT의 수득률은 이러한 변수들을 증가시켰을 경우 증가함을 확인하였다. 1.3 V 이상에서 탄소재료에 코팅된 P3OT 산화가 일어나며, 1.6 V 이상에서부터 단량체의 중합이 전기화학적 중합이 되는 것을 순환전압전류법을 통해 관찰하였다. 작업전극의 단위무게당 전기화학적 중합의 수율은 탄소섬유의 경우가 탄소종이의 경우보다 높았다. 탄소재료의 표면에 코팅되는 P3OT의 중합속도는 인가전압, 전해질의 농도, 단량체의 농도에 대한 지수가 각각 8.7, 0.33, 0.37의 값을 나타내어 인가전압 증가에 특히 민감함을 나타내었다. 탄소재료의 표면을 전기화학적 중합에 의하여 P3OT로 코팅하여 광전자 소자의 기능전극으로 응용하는 것을 모색할 필요가 있으며 표면의 균일한 코팅과 모폴로지 조절을 위해서는 전기화학적 중합 변수들의 최적점에 대한 데이터의 확보가 필요함을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2008년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. E. Scotheim and J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
2. Y. Pang, X. Li, G. Shi, and L. Jin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**, 681 (2007).
3. T. Erb, S. Raleva, U. Zhokhavets, G. Gobsch, B. Stühn, M. Spode, and O. Ambacher, *Thin Solid Films*, **450**, 97 (2004).
4. M. Al-Ibrahim, H.-Klaus Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, and S. Sensfuss, *Org. Electron.*, **6**, 65 (2005).
5. D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2645 (2004).
6. S. J. Kang, Y. Song, Y. Yi, W. M. Choi, S.-M. Yoon, and J.-Y. Choi, *Carbon*, **48**, 520 (2010).
7. H. J. Kim, R. Koizhaiganova, T. Vasudevan, C. Sanjeeviraja, and M. S. Lee, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 736 (2009).
8. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1461 (2009).
9. S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324 (2007).
10. K. S. Min, J. K. Kim, H. W. Rhee, and C. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **17**, 301 (1993).
11. J. O. Iroh and R. Rajagopalan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1503 (2000).
12. G. A. Wood and J. O. Iroh, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2389 (1996).
13. A. S. Sarac and J. Springer, *Surf. Coat. Technol.*, **160**, 227 (2002).