

Fullerene으로 수식된 피롤고분자 피막전극

차성극[†] · 안병기

경남대 정밀화학공학부

(2001년 8월 24일 접수 : 2001년 11월 17일 채택)

Pyrrole Polymer Film Electrode Modified with Fullerene

Seong-Keuck Cha[†] and Byung-Ki Ahn

Division of Chemistry & Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, KOREA

(Received August 24, 2001 : Accepted November 17, 2001)

초 록

Fullerene으로 수식된 ppy(polypyrrole)전극 즉, graphite(Gr)/ppy,fullerene (full)형을 Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBABF₄, CH₃CN/Pt형의 전지로 전기화학 중합법으로 제작하였다. full⁻의 생성속도는 기질전극 재료인 Pt/ppy, Pt, Gr 및 Au 전극에 대해 각각 93.6, 7.0×10^2 , 42.6 및 $1.3 \times 10^2 \text{ cms}^{-1}$ 였다. 수식되지 않은 Gr/ppy와 수식된 Gr/ppy,full 전극에 대한 어드미턴스 값이 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S}$ 에서 $8.3 \times 10^{-3} \text{ S}$ 로 5배나 증가하였으며, 전기 이중층의 용량은 $2.4 \times 10^{-7} \text{ F}$ 에서 $4.2 \times 10^{-5} \text{ F}$ 로 174배 증가하였다.

Abstract : The type of graphite(Gr)/ppy, fullerene(full⁻) electrode, ppy one modified with full⁻, was prepared with the cell type of Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBABF₄, CH₃CN/Pt. The values of the ionic formation rate of the it at electrode materials such as Pt/ppy, Pt, Gr and Au were 93.6, 7.0×10^2 , 42.6 and $1.3 \times 10^2 \text{ cms}^{-1}$ respectively. The admittance values of the Gr/ppy electrode and the modified Gr/ppy, full⁻ one were five times enhanced $1.7 \times 10^{-3} \text{ S}$ to $8.3 \times 10^{-3} \text{ S}$ and capacitance values of electrical double layer of them were 174 times increased $2.4 \times 10^{-7} \text{ F}$ to $4.2 \times 10^{-5} \text{ F}$ respectively.

Key words : Pyrrole, Fullerene, Polymerization, Modification

1. 서 론

전기화학반응은 전극과 전해질계면에서 일어나는 불균일 전자전달 과정이다. 그러므로 용액의 bulk 영역보다 전기이중층이나 확산층의 미세한 변화에 따라 반응이 크게 영향을 받는다. 따라서 전극-전해질에서 반응성을 적절히 조절하는 것이 전기화학반응의 연구에 중요한 부분이 된다. 전기화학 수식전극은 전극표면을 수식하여 전기 이중층의 구조를 변화시킴으로써 전기화학 반응성을 조절할 수 있는 특징을 갖고 있다. 전극 표면을 수식하는 방법으로는 화학흡착¹⁾, 공유결합^{2,3)} 및 산화-환원피막의 중합⁴⁾에 의한 것들을 들 수 있다. 이들 중 고분자수식전극(polymer modified electrode: PME)은 피막의 두께를 적절히 조절할 수 있고 안정한 피막을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있으며⁵⁾, 전자장치^{6,7)}나 이차전지의 음극⁸⁾ 재료로 활용이 가능하는 등 그 유용성이 아주 크다.

PME의 재료 중에서 polypyrrole(ppy) 고분자는 전도성이 크고 전기화학적 중합이 용이하며, 충방전 횟수가 월등하고, 거의 모든 용매에서 안정한 장점을 갖고 있어서 전극재료로서 많이 연구되고 있다⁹⁾. 특히 중합시 도핑되는 이온종이나 전기장의 세

기에 따라 고분자피막의 morphology가 크게 영향을 받는다. 백금표면을 절연성고무(nitrile butadiene rubber : NBR)로 피막을 입힌 후 그 위에서 PF₆⁻를 dopant로 하여 중합하면 다공성이고 잘배향된 피막이 생성되어 전기전도도가 크게 향상되었다¹⁰⁾. 그리고 이 다공성 피막내부에 [Cu(v-bpy)]₂²⁺ 고분자를 전기화학적으로 implanting 시켰을 때 전도도와 도핑준위가 크게 개선됨을 보였다¹¹⁾. 그러나 이 PF₆⁻ 이온으로 도핑된 ppy 피막은 산소에 민감하여 노화의 원인이 된다¹²⁾.

Fullerene은 1985년 Kroto와 Smalley¹³⁾에 의하여 발견된 이후 Kratschmer¹⁴⁾에 의하여 대량 합성이 가능하여졌다. 이는 광에 민감하여¹⁵⁾ 알칼리 금속을 받아들였을 때 초전도성을 띄고¹⁶⁾, 전도성고분자에 C₆₀을 회합하였을 때 전도도의 증가를 가져온다¹⁷⁾. 또, 쉽사리 환원되어 -1가~-6가 혹은 그 이상까지 전자를 받아들일 정도로 전자친화력이 크며, 환원전위의 조절로 필요한 하전수의 음이온을 선택적으로(selectively) 생성시킬 수가 있다¹⁸⁾. PF₆⁻가 도핑된 ppy 고분자는 전기화학 성질들이 좋지만 산소에 민감하여 무정형화가 일어나는 단점들을 갖고 있다.

본 연구에서는 이를 위해 ppy 피막 내에 전기화학 활성자리인 dopant를 BF₄⁻이온으로 하고 이를 fullerene 1가 음이온(full⁻)과 교환시켜 full⁻이 회합된 수식전극을 제작하였다. 이때 full⁻의 생성속도에 미치는 전극재료(Pt, Gr 및 Au)의 영향과

[†]E-mail: chask@kyungnam.ac.kr

full⁻ 이온의 생성속도를 회전전극(rotating disk electrode; RDE)으로 조사하며, 제작된 전극의 산화-환원 특성을 cyclic voltammetry(CV)로 조사하였다. 그리고 제작된 전극들의 morphology 특성을 주사전자현미경으로, 그리고 전극들의 임피던스특성을 전기화학 임피던스분광학(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 기기와 시약

전기화학 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry: CV)은 100 mVs⁻¹의 주사속도로 염화은 기준전극(Ag/AgCl/Cl⁻)전위에 대하여 측정하였다. 전극은 0.1 mm 백금 선이나 금선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2~0.5 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연질 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입 한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 1.0 M 황산수용액에서 전기화학적 세척을 행하여 깨끗한 전극을 제작하였다. 흑연(graphite: Gr)전극은 지름이 1.01 mm인 봉을 가열된 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 초음파 세척하고 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 재사용 시에는 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마한 후 아세톤과 물로 그리고 초음파 세척을 행한다. X-Y기록기는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다. Fullerene(Aldrich, C₆₀)은 벤젠에 용해시켜 진공에서 여과하여 검댕을 제거한 다음 용액을 중성 알루미늄(Sigma, WN-3)칼럼으로 n-hexane을 이용하여 용해시킨 후 재 재결정하였으며 이것을 mass spectrometer로 확인하였다²²⁾. 증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q 시스템으로 정제한 고순도 증류수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였으며, tetra-n-butyl ammonium perchlorate(TBAP; Fluka)는 에틸아세테이트로 3회 정제한 후 75°C에서 48시간 동안 감압 건조시켜 사용하였다. pyrrole(Aldrich)는 수산화나트륨으로 건조하고 난 후 감압하에서 분별 증류하였다. CH₂Cl₂(Merck)는 0.3 nm 분자체로 수분을 제거하고 더 이상의 정제는 없이 사용하였다. 지지전해질인 tetra-n-butyl ammonium tetrafluorophosphate(TBAPF₄, Fluka)는 ethyl acetate로 3회 재결정한 후 90°C에서 72시간동안 감압하에서 건조하고 이를 데시케이터에 보관하였다. 다른 모든 시약은 특급을 더 이상의 정제없이 사용하였다. fullerene 이온(full⁻)의 생성속도의 측정에는 회전전극을 이용한 CV법(rotating disk voltammetry; RDV)을 사용하였으며 회전속도는 500에서 3000 rpm까지 500 rpm의 간격으로 하였다. AC임피던스실험은 potentiostat에 연결된 EG & G model 5210 lock-in 증폭기와 276 interface를 사용하여 EIS실험을 100 kHz 에서 10 mHz의 주파수 범위에서 행하였다. 이 때 교류진폭은 평형전위에 대하여 3.0 mV로 하였다.

2.2. ppy의 중합과 full⁻이온의 생성속도

중합속도가 빠르고 잘 배향된 구조를 갖으며 전도도가 좋은 다공성의 ppy 피막을 얻기 위해 지지전해질을 TBAPF₄로 하였다. TBA⁺의 거대이온은 알칼리 금속이온과 달리 fullerene의 내부로 들어갈 수 없으므로 이를 택하였다¹⁶⁾. 이때 ppy만을 입힌

전극의 제작에 사용된 전지의 형태는 working electrode/0.01 M pyrrole, 0.1 M TBAPF₄, CH₂Cl₂/Pt이며 0.8 V의 일정전위에서 중합하였다. full⁻ 이온 생성속도 측정을 위한 전해전지의 구성은 electrode/1mM fullerene, 0.1 M TBAPF₄, CH₂Cl₂/Pt이며, 50 mVs⁻¹의 주사속도로 0.0V~-1.2V의 전압범위에서 full⁻이온의 생성속도를 Pt, Au 및 Graphite 전극으로 RDV로 500~3000 rpm까지 500 rpm 간격으로 측정하였다. 또, full⁻이온으로 수식된 Gr/ppy,full⁻ 전극의 제작 시에는 동일한 구성의 전지에 ppy를 5 mM 농도로 하고 전압범위를 -0.9V~1.0V로 하여 CV를 행하였으며, 중합된 고분자의 양은 CV횟수로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CV특성

Fig. 1A는 Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBAPF₄, CH₃CN/Pt형의 전지로 ppy를 중합할 때 full⁻로 회합된 전극을 제작하는 과정에 대한 CV이다. -0.8 V에서 1.0 V의 전압범위에서 연속적인 CV를 행할 때 처음 7순환을 나타낸 것이다. 0.10 V 부근의 산화파는 피롤의 라디칼성 양이온의 생성과정이고 -0.12 V 부근의 환원파는 중합된 ppy의 피막내에 dopant이온에 의한 것이다. -0.65 V 부근의 파는 full⁻의 생성에 해당한다. 따라서 산화과정에서 중합된 ppy 피막상의 전기화학 활성자리에 회합된 BF₄⁻에 -0.8 V까지 환원시키면 생성된 full⁻이 교환된 피막이 생성된다. -0.9 V~1.0 V에서 연속적인 CV를 행하면 산화과정에서 ppy가 중합되고 환원과정에서 full⁻이온이 생성되면서 피막 내에 골고루 full⁻이 분포된 수식된 PME를 제작할 수 있다. full⁻의 산화파는 1.83 V¹⁹⁾로 높은 전위여서 이 전

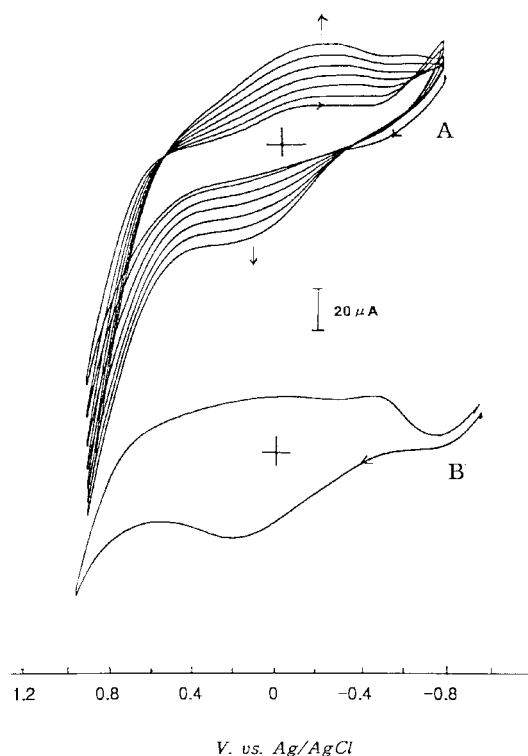


Fig. 1. First 7 cyclic voltammograms of electropolymerization of ppy on graphite electrode for the type of Gr/ppy,full⁻ electrode(A) and that one in 0.1 M TBAPF₄/CH₃CN of it(B); sweep rate = 0.1Vs⁻¹ and electrode area = 0.075 cm².

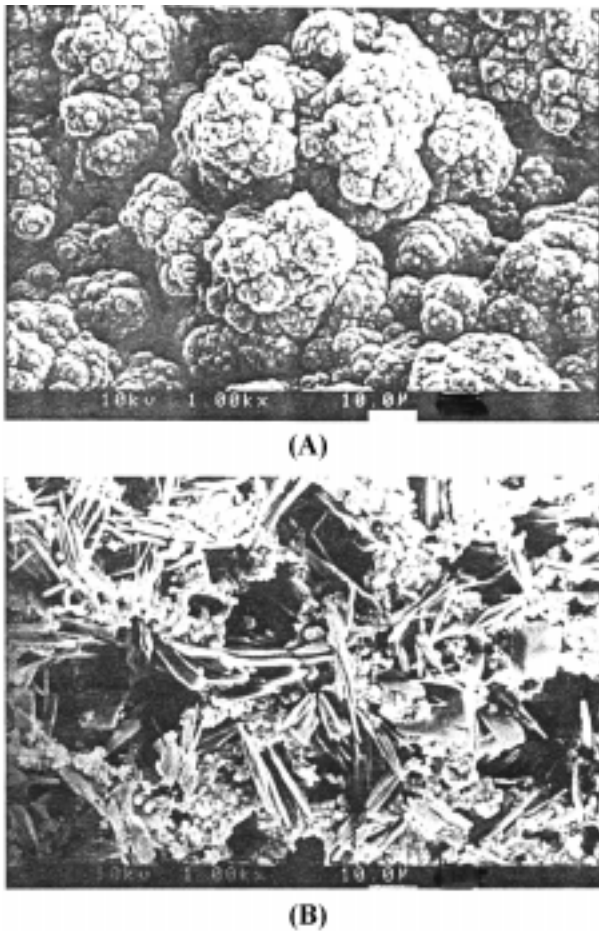


Fig. 2. SEM micrographs of ppy polymeric film on Gr electrode: (A) and incorporated with full in polymer matrix of electrode A: (B).

압범위에서 산화과정은 일어나지 않는다. Fig. 1B는 full⁻으로 수식된 Gr/ppy,full⁻형의 전극에 대한 CV결과이다. -1.0 V보다 높은 전위에서 회합된 ppy에 full⁻에 의한 파가 관찰된다. 따라서 이 전압범위 내에서 이 전극은 전기화학적으로 안정하다.

3.2. SEM

ppy 피막의 morphology는 dopant이온^{10,12}과 중합조건에 따라 다양하다. Fig. 2는 Gr/ppy형(A)과 Gr/ppy,full⁻형(B)의 전극에 대한 SEM 사진이다. B에서 박편모양의 fullerene이 ppy사이에 골고루 분포되어 있음을 나타내고있다.

3.3. RDV 결과

full⁻ 이온의 생성속도는 전극 물질의 종류에 따라 크게 차이가 났다. Fig. 3은 Gr 전극에서 full⁻의 생성 대한 RDV결과이다. Fig. 4는 Pt/ppy 전극 즉, Pt 전극에 ppy를 3.4Ccm⁻² 입힌 전극을 작업전극으로 하고 다른 조건은 같이 하였다. 여기서 측정된 i_{max} 값들을 Koutechy-Levich식²⁰에 따라 도시한 것이 Fig. 5이다.

$$\frac{1}{i_{max}} = \frac{1}{nFAk\Gamma C_s} + \frac{1}{0.62nFAD_s^{2/3}v^{1/6}w^{1/2}C_s}$$

이 식을 $1/i_{max}$ vs $1/w^{1/2}$ 을 도시한 직선에서 $1/w^{1/2}$ 항이 0인 절편에서 $k_{ct}\Gamma$ (cm⁻¹s⁻¹)를 결정한다. 여기서 i_{max} 는 파의 봉오리전

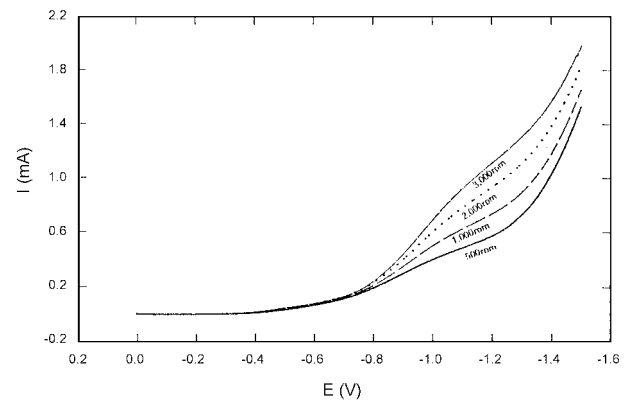


Fig. 3. Rotating disk voltammograms for the cell of Gr/1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt at various rpm; sweep rate = 0.05Vs⁻¹ and electrode area = 0.075 cm².

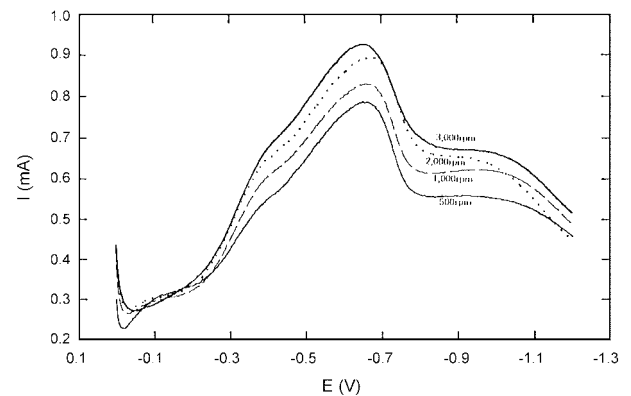


Fig. 4. Rotating disk voltammograms for the cell of Pt/ppy/1 mM fullerene, 0.1 M TBABF₄, CH₂Cl₂/Pt at various rpm; sweep rate = 0.1Vs⁻¹ and electrode area = 0.075 cm².

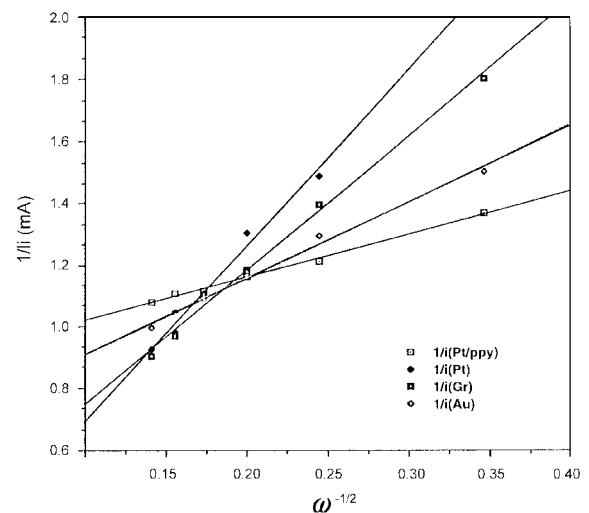


Fig. 5. Koutechy-Levich plots for rate of full⁻ ion formation at various electrode materials.

류, k_{ct} (cm³mol⁻¹s⁻¹)는 fullerene의 반응에 대한 속도상수, C_s (molcm⁻³)는 전해질 농도, D_s 는 용액내에서 fullerene의 확산계

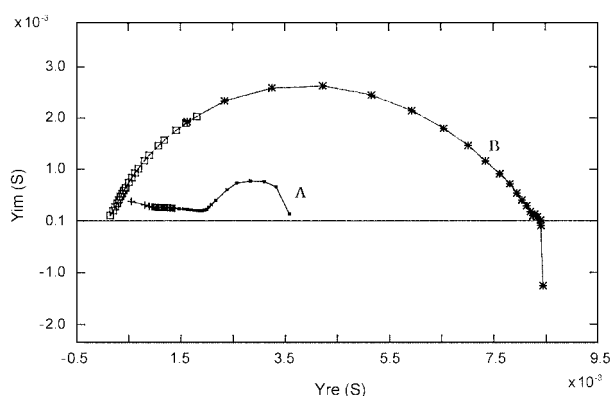


Fig. 6. Impedance spectra in admittance presentation for the electrode of Gr/ppy(A) and Gr/ppy,full type(B).

수, ω 는 전극의 회전속도(rad.s^{-1})이다. 이 도시한 그림의 절편에서 계산한 전기촉매 속도 값은 Pt/ppy, Pt, Gr 및 Au전극에 대해 각각 93.6, 7.0×10^2 , 42.6 및 $1.3 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 였다. Pt 전극에서 full^- 이온의 생성에 대한 그 속도 가 가장 크게 나타났다. Pt/ppy 전극에서 ppy의 피복율(Γ)이 $3.98 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$ 이므로 이 전극의 속도상수(k_{ch})는 $3.14 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 가 된다. Gr 전극에서의 속도가 Pt전극에서 보다 17 배 느리다. 이것은 기질전극 자체의 전도성과 반응성이 낮은 결과로 본다.

EIS결과. Fig. 6은 Pt/ppy전극(A)과 Pt/ppy,full(B)전극에 대한 EIS의 어드미턴스도시이다. Gr/ppy,full 전극에 대한 결과에서 용액의 저항은 A보다 54Ω 이 적은 203Ω 인데 이는 full⁻의 회합에 의한 전극의 표면적의 증가에 기인되며, 어드미턴스값이 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S}$ 에서 $8.3 \times 10^{-3} \text{ S}$ 로 5배나 증가하였으며, 전기 이중층의 용량은 $2.4 \times 10^{-7} \text{ F}$ 에서 $4.2 \times 10^{-5} \text{ F}$ 로 174 배 증가하였다. ppy 전극이 full⁻으로 수식되면서 피막의 전기적 성질들이 크게 개선되었다.

4. 결 론

Gr/ppy,full⁻형의 CV특성은 ppy자체의 특성을 갖으면서 피막 내의 full⁻의 환원은 -1.0 V보다 큰 전위에서 나타났다. Gr/5 mM ppy, 1 mM full⁻, 0.1 M TBABF₄, CH₃CN/Pt형의 전지로 ppy를 중합하였을 때 full⁻이 피막 내에 잘 분포된 전극이 제작되었다. full⁻의 생성속도는 기질전극재료인 Pt/ppy, Pt, Gr 및 Au전극에 대해 각각 93.6, 7.0×10^2 , 42.6 및 $1.3 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 로 Pt에서 가장 큰 값을 보였다. Gr/ppy와 Gr/ppy,full⁻ 전극에 대한용액의 저항은 각각 54Ω 와 203Ω 이고, 어드미턴스값이

$1.7 \times 10^{-3} \text{ S}$ 에서 $8.3 \times 10^{-3} \text{ S}$ 로 5배나 증가하였으며, 전기 이중층의 용량은 $2.4 \times 10^{-7} \text{ F}$ 에서 $4.2 \times 10^{-5} \text{ F}$ 로 174배 증가하였다. ppy 전극이 full⁻으로 수식되면서 피막의 전기적 성질들이 크게 개선되었다. 따라서 이 전극은 용액 중에 금속이온들의 포획이나 정량에 이용할 가능성을 제시한다.

참고문헌

1. Lane, R. F., Hubbard, A. T., *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401, 1411 (1973).
2. Murray, R. W., "Electroanalytical Chemistry," vol. 13, Marcel Dekker, NY. (1984), p191.
3. Rocklin, R. D., Murray, R. W., *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 271 (1979).
4. Müller, L. L., van der Mark, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3223 (1978); Cha, S. K., *Polymer(Korea)*, **25-1**, 6 (2001).
5. Cha, S. K., Abruna, H. D., *Anal. Chem.*, **62**, 274 (1990); Abruna, H. D., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6898 (1980).
6. Wrighton, M. S., Austin, R. G., Bocarsly, A. B., Bolts, J. M., Haas, O., Legg, K. D., Nadio, L., Palazzotto, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7264 (1978); Noufi, R., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2126 (1983).
7. Dubois, D. L., *Inorg. Chem.*, **23**, 2047 (1984); Malpas, R. E., Rushby, B., *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 382 (1983).
8. Osaka, T., Naoi, K., Sasaki, Ogano, S., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 285 (1987); Cha, S. K., *Polymer(Korea)*, **22-3**, 400 (1998).
9. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635 (1979); Yang, R., Henderickson, W. A., *J. Phys. Chem.*, **94**, 6117 (1990).
10. Cha, S. K., *J. Polymer. Soc., part B.*, **35**, 165 (1997); Naoi, K., Osaka, T., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2479 (1987).
11. Cha, S. K., Chung, J. J., Cha, C. K., Abruna, H. D., *J. Mat. Sci.*, **28**, 6115 (1993).
12. Tourillon, G., Garnier, F., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2024 (1983); Chung, T. C., Kaufman, J. H., Heeger, A. J., Wudl, F., *Phys. Rev. B.*, **30-2**, 702 (1984).
13. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smally, R. E., *Nature*, **318**, 162 (1985).
14. Kratschmer, W., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 4160 (1992).
15. Akasaka, T., Ando, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1605 (1993).
16. Glarum, S. H., Duclos, S. J., Haddon, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1996 (1992).
17. Deronzier, A., Muoutet, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5019 (1994).
18. Li, Q., Wudl, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3994 (1992).
19. Dubois, D., Moninot, G., Kutner, W., Johes, M. T., Kadish, K. M., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7137 (1992).
20. Levich, V. G., "Physicochemical Hydrodynamics". chp.4, Printice Hall, (1962).