

## 풀러렌으로 수식된 피롤 고분자 피막전극에 알칼리 금속이온의 포집

차성극<sup>†</sup> · 이상천

경남대 화학과

(2003년 9월 9일 접수 : 2003년 12월 9일 채택)

### Deposition of Alkali Metal Ions at Polypyrrole Film Electrodes Modified with Fullerene

Seong-Keuck Cha<sup>†</sup> and Sangchun Lee

Division of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, KOREA

(Received September 9, 2003 : Accepted December 9, 2003)

#### 초 록

풀러렌 이온(full)으로 수식된 피롤 고분자 피막을 전기화학법으로 중합하기 위하여 사용된 전지는 Au/5 mM pyrrole, 1 mM fullerene, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pt이었으며 이 전지로 electrode/ppy(full)ppy(full)...와 같은 웨이퍼형의 전극을 제작하였다. 이 전극을 사용한 Au(quartz crystal analyzer; QCA)/ppy(full), 0.01 M metal ion(aq.)/Pt형의 전지로 알칼리 금속이온을 포집하였다. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 및 Cs<sup>+</sup> 이온의 포집에 대한 속도상수는 일차반응 속도식으로 계산한 결과 그 값이 각각  $1.60 \times 10^{-8}$ ,  $3.13 \times 10^{-11}$ ,  $1.38 \times 10^{-9}$ ,  $2.71 \times 10^{-11}$  및  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다. 이 전극을 수정판 미량저울(QCM)을 적용하여 결정된 각 이온의 화학양론은 Li<sub>7</sub>C<sub>60</sub>, Na<sub>4</sub>C<sub>60</sub>, K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> 및 Cs<sub>1</sub>C<sub>60</sub>이었다.

**Abstract :** To electropolymerize polypyrrole(ppy) film modified with fullerene ions(full) the cell, Au/5 mM pyrrole, 1 mM fullerene, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pt, was employed to prepare the wafer-like type of electrode/ppy(full)ppy(full)... electrodes. They were applied to deposit alkali metal ions with the cell of Au(quartz crystal analyzer; QCA)/ppy(full), 0.01 M metal ion(aq.)/Pt. The depositing rate constant of each ion for Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup>, determined from the first order equation was  $1.60 \times 10^{-8}$ ,  $3.13 \times 10^{-11}$ ,  $1.38 \times 10^{-9}$ ,  $2.71 \times 10^{-11}$  and  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  respectively. The calculated stoichiometry of the ions determined by quartz crystal microbalance(QCM) at the electrodes was Li<sub>7</sub>C<sub>60</sub>, Na<sub>4</sub>C<sub>60</sub>, K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> and Cs<sub>1</sub>C<sub>60</sub> respectively.

**Key words:** Fullerene, Ppy, Electropolymerization, Deposition of metal ions.

#### 1. 서 론

전기화학 반응은 전극과 전해질계면에서 일어나는 불 균일 전자전달 과정이다. 그러므로 용액의 벌크 영역 보다 전기 이중층이나 확산 층의 미세한 변화에 따라 반응이 크게 영향을 받는다. 따라서 전극-전해질에서 반응성을 적절히 조절하는 것이 전기화학반응의 연구에 중요한 부분이 된다. 전기화학 수식전극은 전극표면을 수식하여 전기 이중 층의 구조를 변화시킴으로써 전기화학 반응성을 조절할 수 있는 특징을 갖고 있다. 전극표면을 수식하는 방법으로는 화학흡착, 공유결합 및 산화-환원 피막의 중합에 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 있으며, 전자장치나 이차전지의 음극재료로 활용이 가능하는 등 그 유용성이 아주 크다.<sup>1,2)</sup>

PME의 재료 중에서 피롤 고분자(ppy)는 전도성이 크고 전기 화학적 중합이 용이하며, 충 방전 횟수가 월등하고, 거의 모든 용매에서 안정한 장점을 갖고 있어서 전극재료로서 많이 연구되고 있다.<sup>3-5)</sup> 특히 중합 시 도핑되는 이온종이나 전기장의 세기에 따라 고분자피막의 형태가 크게 영향을 받는다.<sup>6-10)</sup>

풀러렌은 1985년 Kroto와 Smalley등<sup>11)</sup>에 의하여 발견된 이후 Kratschmer등<sup>12)</sup>에 의하여 대량 합성이 가능하여졌다.<sup>13)</sup> 이는 광에 민감하여<sup>14)</sup> 알칼리 금속을 받아들였을 때 초전도성을 띠고,<sup>15)</sup> 전도성고분자에 C<sub>60</sub>을 회합하였을 때 전도도의 증가를 가져온다.<sup>16)</sup> 또, 쉽사리 환원되어 -1가~-6가 혹은 그 이상까지 전자를 받아들일 정도로 전자친화력이 크며, 환원전위의 조절로 필요한 하전수의 음이온을 선택적으로(selectively) 생성시킬 수가 있다.<sup>17)</sup>

본 연구에서는 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온으로 도핑된 ppy 피막을 전기화학법으로 흑연 전극에 중합한 전극을 제작하고 이것을 -0.5 V~-0.9 V의 전압범위에서 환원시킨 풀러렌 음이온(full)과 교환하여 풀러렌으로 수식된 Gr/ppy(full)형의 전극을 제작하였으며, 이 전극의 전기화학 특성을 조사하였다. 또, 수정판 미량저울(quartz

<sup>†</sup>E-mail: chask@kyungnam.ac.kr

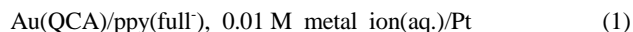
crystal analyzer; QCA)을 사용하여 ppy의 중합량, 회합된 full<sup>-</sup>의 양 그리고 알칼리 금속의 포집 속도 및 그 양의 결정하였다.

## 2. 실험

기기와 시약. 전기화학 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry: CV)은 50 mVs<sup>-1</sup>의 주사속도로 염화는 기준전극(Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>) 전위에 대하여 측정하였다. 전극은 0.1 mm 금 선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2~0.5 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연결 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입 한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μm)으로 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 후 1.0 M 황산수용액에서 전기화학적 세척을 행하여 깨끗한 전극을 제작하였다. 흑연(graphite: Gr)전극은 지름이 3.01 mm인 봉을 가열된 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울 면과 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, C<sub>60</sub>)은 벤젠에 용해시켜 진공에서 여과하여 검댕을 제거한 다음 용액을 중성 알루미늄(Sigma, WN-3)칼럼으로 n-hexane을 이용하여 용해시킨 후 재 결정화하였으며 이것을 질량분광계로 확인하였다.<sup>14)</sup> 증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Milli Q시스템으로 정제한 고 순도 증류수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 피롤(Aldrich)은 수산화나트륨으로 건조하고 난 후 감압하에서 분별증류하였다. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Merck)는 0.3 nm 분자체로 수분을 제거하고 더 이상의 정제는 없이 사용하였다. 지지 전해질인 tetra-n-butyl ammonium tetrafluoroborate(TBAPF<sub>4</sub>, Fluka)는 ethyl acetate로 3회 재결정한 후 90°C에서 72시간동안 감압하에서 건조하고 이를 데시케이터에 보관하였다.<sup>4)</sup> 다른 모든 시약은 특급을 더 이상의 정제 없이 사용하였다. AC임피던스실험(electrochemical impedance spectroscopy: EIS)은 정전압발생장치에 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 mV였다.

full<sup>-</sup>으로 수식된 ppy의 중합. 중합 속도가 빠르고 잘 정돈된 구조를 갖으며 전도도가 좋은 다공성의 ppy 피막을 얻기 위해 지지 전해질을 TBAPF<sub>4</sub>로 하였다. TBA<sup>+</sup>의 거대이온은 알칼리 금속이온과 달리 fullerene의 내부로 들어갈 수 없으므로 이를 택하였다. 이때 ppy만을 입힌 전극의 제작에 사용된 전지의 형태는 working electrode/0.01 M pyrrole, 0.1 M TBAPF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pt이며 0.8 V의 일정전위에서 중합하였다. full<sup>-</sup> 이온으로 수식된 Gr/ppy,full<sup>-</sup> 전극의 제작 시에는 동일한 구성의 전지에 풀러렌을 1 mM 농도로 하고 전압범위를 0.9 V~-0.8 V로 하여 CV를 행하였으며, 중합된 고분자 피막의 양은 CV횟수로 조절하였다.

풀러렌내에 알칼리금속이온의 포집. Au(QCA)/ppy(full<sup>-</sup>)형의 전극을 각각 0.01 M LiCl, NaCl, KCl, RbCl 및 CsCl 수용액에 설치하여 각 이온을 포집하기 위한 전지의 형태는 (1)식에 나타난 것과 같다.



여기서 Au(QCA)는 EQCM실험을 위한 금 전극이다. 각 이온의 포집 속도를 비교하기 위하여 CV법과 대시간전류법을 적용하였으며 적용된 전압범위는 전자의 경우 0.9 V에서 -0.8 V까지였고 후자의 경우에는 -0.5 V에서 -0.9 V까지였고 전이시간은 600초였다. 풀러렌의 표면에 부착된 금속이온들을 제거하기 위하여 금속이온이 포집된 Au(QCA)/ppy(full<sup>-</sup>:M<sup>+</sup>)형의 전극을 물에서 10분 동안 초음파 세정을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. CV결과

Fig. 1A에 나타난 CV는 흑연전극 위에 ppy(full<sup>-</sup>)를 전기화학 법으로 중합하는 과정을 나타낸 것이다. 0.18 V에 산화 파는 피

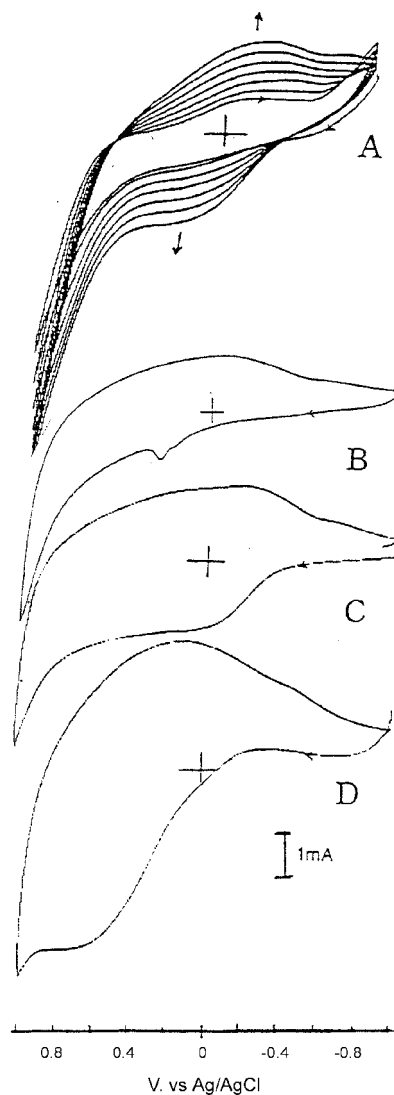


Fig. 1. (A); Cyclic voltammograms for ppy(full<sup>-</sup>) polymerization on Gr at the cell type of Gr/5 mM pyrrole, 1 mM fullerene, 0.1 M TBAPF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pt, (B); ppy deposited by Cs<sup>+</sup>: Gr/ppy(Cs<sup>+</sup>), (C); ppy modified with full<sup>-</sup>:Gr/ppy(full<sup>-</sup>) and (D); electrode(C) deposited by Cs<sup>+</sup>: Gr/ppy(full<sup>-</sup>:Cs<sup>+</sup>) electrode in 0.1 M TBAPF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, electrode area = 9.6 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>.

롤의 양이온 라디칼의 생성에 의한 것이고 -0.6 V 부근에 환원파는 풀러렌 음이온(full)의 생성에 의한 것이다. ppy가 중합되는 과정에서 고분자 가닥에 분포된 polaron자리에 회합된 도판트인  $\text{BF}_4^-$  이온이 음전위 영역에서 생성된 full에 의하여 교환이 일어나면서 ppy(full)형으로 된다. ppy만 중합할 경우에는 이 파가 고나찰되지 않는다.<sup>4</sup> 이 풀러렌 분자는 지름이  $7.1\text{\AA}$ <sup>18</sup>로  $\text{BF}_4^-$  보다 크다. 따라서 full는 표면적이 크고 그로 인하여 표면 전하밀도가  $\text{BF}_4^-$  보다 낮다. 따라서 이온간에 교환이 어려울 것이다. 이를 극복하기 위하여 풀러렌 이온의 전하를 2가 이상으로 높여야 교환이 가능하여 polaron-full 형태의 회합이 이루어질 수 있다. 즉, 이를 위하여 음 전위를 -0.8 V까지 높여야 한다. 양 전위 영역에서 ppy를 중합하고 음 전위 영역으로 스캔을 하면 full 이온이 생성되면서 polaron자리에 회합이 일어나서 ppy(full)형으로 되고 이를 반복하면 ppy(full) ppy(full)....과 같이 웨이퍼형으로 되면서 ppy 피막 사이에 full 이온이 겹겹이 쌓이게 된다. 따라서 풀러렌 이온이 ppy 피막 내에 골고루 분포된 전극을 제작할 수 있게 된다. Fig. 1B는 풀러렌으로 수식되지 않은 Gr/ppy 전극에  $\text{Cs}^+$ 를 포집하기 위하여 -0.5 V~-0.90 V의 전압범위에서 10회 CV를 행한 후 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에서 나타난 CV 결과이다. 0.2~0.3 V 범위의 산화영역에서 약한 파가 ppy 막내에 포집된 금속이온에 의한 것이다. 이 파는 연속되는 두 번째 CV에서 사라지게 된다. 따라서 이  $\text{Cs}^+$  이온은 ppy 막 사이에 단순히 갇혀있어서 쉽사리 전극표면으로부터 이탈하게 된다.

Fig. 1C는 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에서 Gr/ppy(full)형의 전극에 대한 CV 결과이다. -0.62 V(vs. Ag/AgCl)에 환원파는 ppy(full)에 의한 것이다. Fig. 1D는  $\text{Cs}^+$  이온이 포집된 Gr/ppy(full,  $\text{Cs}^+$ ) 전극의 CV 결과이다.  $\text{Cs}^+$  이온이 포집되면서 0.4~1.0 V 범위에 강한 산화 파가 나타났다. 이것들은 연속되는 CV에도 일정한 파의 형태를 유지한다. 이와 같은 결과로 보아서 이온들은 풀러렌의 케이지속에 갇혀있음을 알 수 있다.

### 3.2. EQCM 결과

Sauerbrey 식<sup>19)</sup>을 사용하면 진동수의 변화를 질량의 변화로 환산할 수 있다.

$$\Delta F = 2F^0 \Delta m / A(Nq)^{1/2} \quad (3)$$

여기서,  $F^0$ ,  $m$ ,  $N$ ,  $q$  및  $A$ 는 각각 수정판의 기본공명진동수 (8,996,722 Hz), 질량, 수정의 엇밀기 계수 (1.607 MHz), 수정의 밀도 (2.648 gcm<sup>-3</sup>) 그리고 전극면적 (0.3 cm<sup>2</sup>)이다. 이 값들을 적용하면  $\Delta m$ 과  $\Delta F$ 간에 관계는 (4)식과 같다.

$$\Delta m = 9.10 \times 10^{-8} \Delta F \text{ gHz}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (4)$$

Fig. 2A와 Fig. 2B에 나타난 전위의 변화에 따른 진동수의 변화는 (1)식의 전지로 각각 Au(QCA)/ppy와 Au(QCA)/ppy(full) 전극을 전기중합하는 과정을 처음 4 CV에 대하여 전위-진동수의 관계로 나타낸 결과이다. CV의 횟수가 커짐에 따라서 진동수가 계속 감소하였다. 이것은 CV과정동안에 ppy가 계속 중합 되어 전극표면에 피막으로 성장되는 결과이다. 그러나 그 감소의 형태는 두 그림에서 나타난 것처럼 아주 다르다. Fig. 2A에서 CV횟수의 증가에 따라 0.5 V에서 0.7 V의 전압범위의 환원과정에서 진동수의 큰 감소를 보인다. 0.8 V의 개시전

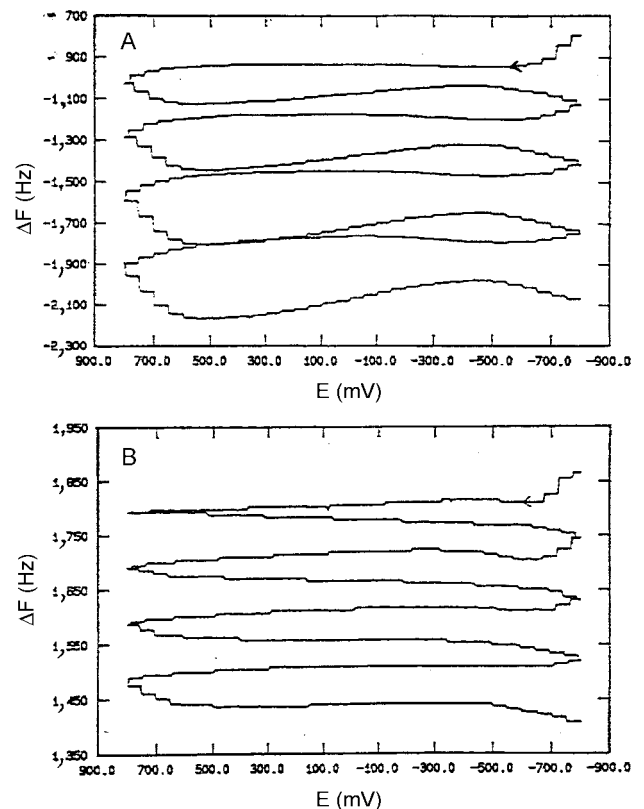


Fig. 2. Frequency-potential curves of electropolymerization of ppy (A) and ppy(full) on Au(QCA) (B) in 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and  $f^0$  was 8,855,000 and 8,825,000 Hz, respectively.

압에서 생성된 ppy의 polaron이  $\text{BF}_4^-$ 와 도핑이 일어나고 환원 과정에서 탈도핑 과정이 진행된다. 따라서 산화와 환원이 CV과정 동안에 반복되면서  $\text{BF}_4^-$  이온의 도핑/탈도핑 과정이 진행된다. 이로 인한 진동수에서 변화가 ppy의 중합에 의한 전반적인 진동수에서 감소와 함께 나타나게 된다. 반면에 Fig. 2B에서는 CV 횟수의 증가에 따라서 계속적인 진동수의 감소를 보였다. 이것은 full 이온이 생성되는 순간  $\text{BF}_4^-$ 와 바로 교환이 됨을 의미한다. 결과적으로 이것은 ppy에 도판트인  $\text{BF}_4^-$ 가 환원영역에서 생성된 full으로 교환이 일어나서 ppy(full)형의 피막이 생성되었음을 의미한다.

CV과정동안에 전체 진동수의 변화는 각각 1278 Hz ( $5.2 \times 10^{-7}$  M: ppy)와 460 Hz ( $1.6 \times 10^{-8}$  M: ppy(full))였다. 풀러렌이 존재할 때 ppy의 중합속도는 크게 감소하였는데 그것은 피로 단량체의 확산과 ppy 줄기를 통한 전자전달이 거대분자인 풀러렌에 의하여 방해받기 때문이다. ppy(full)의 중합에서 ppy와 full의 최적농도는 각각  $(5.6 \pm 0.2) \times 10^{-5}$  M와  $(4.5 \pm 0.2) \times 10^{-8}$  M 이었다.

알칼리 금속이온의 포집. Au(QCA)/ppy(full)형의 전극으로  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{Cs}^+$  이온의 포집과정을 나타내는 EQCM 결과가 각각 Fig. 3과 Fig. 4이다. Fig. 3A와 Fig. 3B는  $\text{Cs}^+$ 와  $\text{Rb}^+$  이온을 포집하기 위하여 CV법 (a)과 대시간전류법 (b)을 비교한 진동수-시간관계를 나타낸 결과이다. 전자의 경우 CV법에서는 4 CV 동안에 진동수의 변화가 15 Hz였으나 대시간전류법에서는 같은 시간동안에 130 Hz로 8배 이상으로 큰 변화를 보였다. 반면에 후자인  $\text{Rb}^+$  이온의 경우에는 CV법에 의

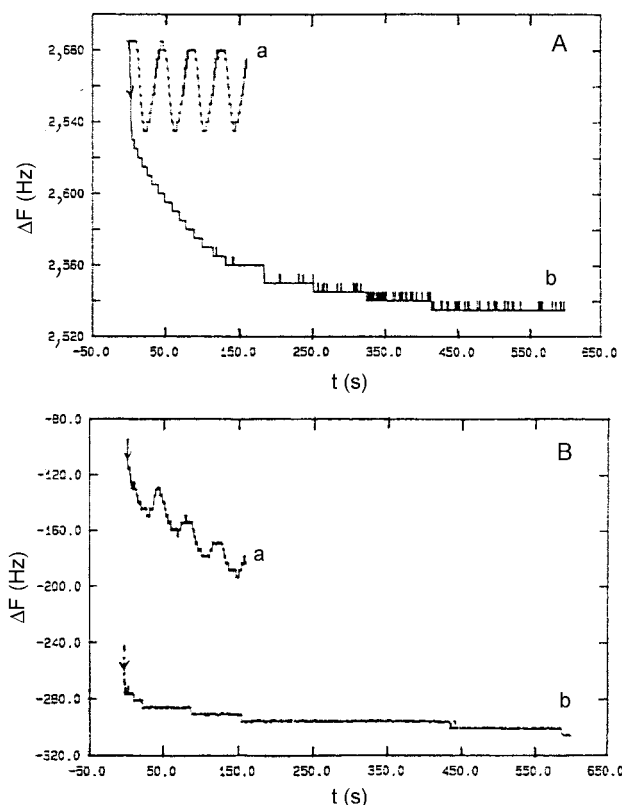


Fig. 3. (A);  $\text{Cs}^+$  at  $f^0 = 8,865,000$  Hz and (B);  $\text{Rb}^+$  at  $f^0 = 8,860,000$  Hz were compared with cyclic voltammetry (a) and chronoamperometry (b) respectively in 0.01 M metallic aq. solution.

한 결과가 2.5배 더 큰 결과를 보였다. Fig.4에 나타난 결과와 같이 그 이외의  $\text{Cs}^+$ 보다 반경이 작은 이온들은 모두 CV법에 의한 결과가 이온의 포집에 장점을 보였다. Fig. 4A에서 Fig. 4C가 각각  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  및  $\text{Li}^+$  이온에 대한 결과이다. CV법으로부터 계산된 이온의 포집에 대한 속도상수는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{Cs}^+$  이온에 대하여 각각  $1.60 \times 10^{-8}$ ,  $3.13 \times 10^{-11}$ ,  $1.38 \times 10^{-9}$ ,  $2.71 \times 10^{-11}$  및  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 나타났다. 여기서 특이할 점은  $\text{K}^+$ 가  $\text{Na}^+$ 보다 포집 속도에서 440배나 더 크다는 점이다. 이는 두 이온의 수화수에서 오는 차이 때문인 것으로 생각된다.  $\text{Cs}^+$ 와  $\text{Rb}^+$ 에 대한 대시간전류법에 의한 결과는 각각  $2.03 \times 10^{-8}$ 과  $1.02 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 였다. Table 1에 Au/ppy (full  $\text{M}^+$ )형의 전극에서 금속이온의 포집에 대한 결과가 수록되었다. C60에 갇힌 이온의 수는 각 이온의 크기에 크게 영향을 받았다. 즉, 가장 반경이 작은  $\text{Li}^+$ 의 경우에 7개의 이온이 그리고 큰 이온인  $\text{Rb}^+$ 와  $\text{Cs}^+$ 은 1개의 이온이 포집 되었다.

EIS결과 Fig. 5는 0.1 M TBABF<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에서 (Gr); (a), Gr/ppy;(b), Gr/ppy(full);(c) 및 Gr/ppy(full,  $\text{Cs}^+$ );(d) 전극에 대하여 어드미턴스로 나타낸 EIS 결과이다. 각각의 어드미턴스는  $0.99 \times 10^{-3}$ ,  $1.21 \times 10^{-3}$ ,  $4.72 \times 10^{-3}$  그리고  $5.27 \times 10^{-3}$  S이다. 이 결과에서 Gr/ppy 전극에서보다 금속이온이 폴리렌으로 수식되거나 한 개의 케이지속에 하나의  $\text{Cs}^+$  이온이 갇혔을 때 전도성이 4배나 그 이상으로 증가하였다. 고분자 가닥들 사이에서 전도과정이 운반자에 의한 수송(carrier transport)에 의하여 지배되는 경우 고분자 가닥상에 분포된 polaron 자리에 도판트 이온이 도핑되면서 전도성이 증가하게 된다.<sup>20)</sup> 따라서 ppy/full

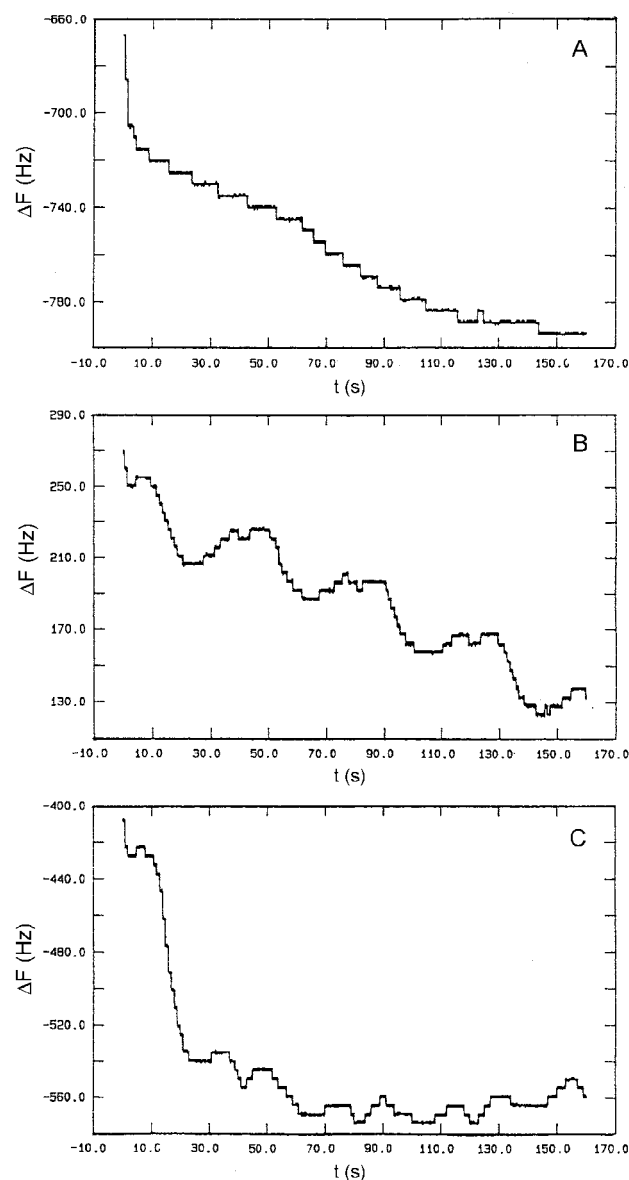


Fig. 4. Frequency-potential curves of the depositing of alkali metal ions at Au/ppy(full) electrode for (A);  $\text{K}^+$  at  $f^0 = 8,847,000$  Hz, (B);  $\text{Na}^+$  at  $f^0 = 8,867,000$  Hz, (C);  $\text{Li}^+$  at  $f^0 = 8,860,000$  Hz with cyclic voltammetry

Table 1. Frequency and mass changes for the deposition of metallic ions at Au/ppy(full  $\text{M}^+$ ) types of electrodes.

Electrode Type	$\Delta F(\text{Hz})$	Stoichiometry	
		$\Delta m (\times 10^{-7} \text{ mol.})$	Inferred
Au/ppy(full $\text{Li}^+$ )	83	3.28	$\text{Li}_7 \text{C}_{60}$
Au/ppy(full $\text{Na}^+$ )	152	1.80	$\text{Na}_4 \text{C}_{60}$
Au/ppy(full $\text{K}^+$ )	176	1.23	$\text{K}_3 \text{C}_{60}$
Au/ppy(full $\text{Rb}^+$ )	149	0.48	$\text{Rb}_1 \text{C}_{60}$
Au/ppy(full $\text{Cs}^+$ )	152	0.31	$\text{Cs}_1 \text{C}_{60}$

피막의 full 케이지 내에 금속이온이 포집되므로 전자전도가 크게 증가하였다고 본다.

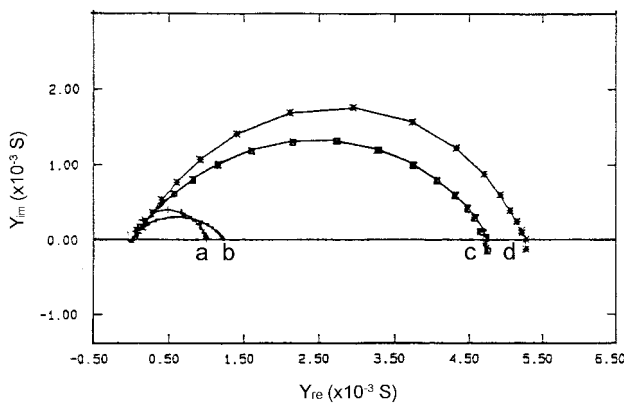


Fig. 5. Admittance plots of Au(QCA)/ppy(full); (A) and  $\text{Cs}^+$  ion deposited electrode into (A); (B) electrode in 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### 4. 결 론

ppy와 (full)가 겹겹이 쌓인 웨이퍼형의 전극인 Au/ppy(full)을 제작하고 이 전극을 이용하여 Au(QCA)/ppy(full), 0.01 M metal ion(aq.)/Pt형의 전지를 제작하였다. 이것을 각각의 금속이온 용액에서 -0.5~-0.9 V의 전압범위의 CV를 행하여 각 이온을 포집하였다. 이때 포집 속도상수는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{Cs}^+$ 이온에 대하여 각각  $1.60 \times 10^{-8}$ ,  $3.13 \times 10^{-11}$ ,  $1.38 \times 10^{-9}$ ,  $2.71 \times 10^{-11}$ ,  $2.98 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 이었다. 또한 풀러렌에 포집된 각 이온에 대하여 제안된 화학양론은  $\text{Li}_7\text{C}_{60}$ ,  $\text{Na}_4\text{C}_{60}$ ,  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ ,  $\text{Rb}_1\text{C}_{60}$  및  $\text{Cs}_1\text{C}_{60}$ 이었다. Gr, Gr/ppy, Gr/ppy(full) 및 Gr/ppy(full,  $\text{Cs}^+$ )와 같은 전극의 형태에 따라서 각각의 전도성은  $0.99 \times 10^{-3}$ ,  $1.21 \times 10^{-3}$ ,  $4.72 \times 10^{-3}$  및  $5.27 \times 10^{-3} \text{ S}$ 로 크게 차이가 났다. 이와 같이 ppy 피막전극을 풀러렌으로 수식하였을 때 금속이온의 포집이 가능하므로 수질의 정화용으로 사용이 가능하며, 다량의 알카리 금속이온의 포집으로 전도성이 크게 향상되었다.

#### 후 기

이 내용은 2002학년도 경남대학교 학술연구비의 지원으로 수

행되었음.

#### References

1. R. F. Lane, and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401 (1973).
2. Murray, R. W., "Electroanalytical Chemistry," vol.(13), Marcel Dekker, NY, p191 (1984).
3. R. D. Rocklin, and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 271 (1979).
4. S. K. Cha, *J. Polymer Sci. part B*, **35**, 165 (1997).
5. W. S. Kim, H. S. Song, and B. O. Lee, *Macromo. Res.*, **10**(5), (2002).
6. H. D. Abruna, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6898 (1980).
7. M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, and M. C. Palazzotto, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7264 (1978).
8. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smally, *Nature*, **318**, 162 (1985).
9. C.-W. Lee, J.-H. Yoon, H. W. Cho, S. E. Bae and K.-B. Lee, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **5**(4), 202 (2002).
10. K. S. Jang, B. Moon, E. J. Oh, J. -H. Hong, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **6**(2), 134 (2003).
11. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 4160 (1992).
12. S. H. Kim, J. S. Yoo, J. H. Hahn, and I. C. Jeon, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **14**(2), 711(1993).
13. J. C. Lee, T. Y. Kim, S. H. Kang, and Y. K. Shim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **22**(3), 257 (2001).
14. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
15. S. H. Glarum, S. J. Duclos, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1996 (1992).
16. T. Akasaka, and W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1605 (1993).
17. D. Dubois, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7773 (1991).
18. A. Deronzer, and J. C. Muoutet, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5010 (1994).
19. D. A. Buttry, and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992).
20. S. Ruth, H. Blerier and W. Pukaki, *Faraday Discuss Chem. Soc.*, **88**, 223 (1989).