

정전위 전해 중합법에 의한 폴리피롤 제조 및 전기화학적 특성

조승구[†] · 심철호

상지대학교 이공과대학 화학과, 강원도 원주시 우산동 660, 220-702
(2005년 4월 6일 접수 : 2005년 5월 23일 채택)

Preparations and Electrochemical Characteristics of Polypyrrole by Constant Potential Electropolymerization

Seung-Koo Cho[†] and Chol-Ho Sim

Department of Chemistry, Sangji University, 660, Usan-Dong, Wonju-Si, 120-749, Korea
(Received April 6, 2005 : Accepted May 23, 2005)

요 약

본 연구에서는 정전위 전해중합법으로 음이온 크기가 다른 도펀트를 사용하여 폴리피롤 전극을 제조하였으며, CV 및 교류 임피던스법을 이용한 전기화학적 분석 및 형태학적 분석을 통해 제조된 폴리피롤 전극의 특성을 고찰하였다. 제조된 전극을 전기화학적으로 분석한 결과 PPy/CIO₄ 전극은 음이온의 도핑·탈도핑이, PPy/PVS 전극은 양이온의 탈도핑·도핑이 일어나고 있음을 알았다. 합성 전위가 증가할수록 PPy/CIO₄ 전극과 PPy/PVS 전극 모두 전하전달저항은 감소하였고, 이중층 용량은 PPy/CIO₄ 전극이 PPy/PVS 보다 큼을 알 수 있었다. 합성 전위 변화에 따른 PPy/PVS 전극 표면의 변화는 상대적으로 PPy/CIO₄ 보다 작음을 알 수 있었다.

Abstract : In this study, the PPy/CIO₄ and PPy/PVS composite electrodes were prepared at various polymerization potential by incorporating electrolyte anions of different anion size during constant potential polymerization. The resulting polypyrrole surfaces were inspected by SEM, and their electrochemical properties were investigated with CV and ac impedance method. The results of electrochemical analysis were suggested that anion for PPy/CIO₄ electrode and cation for PPy/PVS electrode were transferred during redox reaction. As constant potential of polymerization was increased, the charge transfer resistance of PPy/CIO₄ and PPy/PVS was decreased and the electric double layer capacitances of PPy/CIO₄ was higher than that of PPy/PVS. The change of PPy/PVS surface was relatively smaller than that of PPy/CIO₄ according to electropolymerization potential.

Key words : polypyrrole, CV, redox reaction, charge transfer resistance, electric double layer capacitance

1. 서 론

1976년 펜실바니아 대학의 Heeger, MacDiarmid와 Shirakawa가 합성한 폴리아세틸렌 필름에 할로겐 원소들을 도핑시켜 금속의 전기전도도에 가까운 값을 얻을 수 있었던 연구 이후 전도성 고분자의 응용에 대한 관심은 높아져왔다. 절연체로서의 응용에만 한정되어 왔던 기존의 고분자 물질들과 달리 전도성 고분자는 가볍고 저렴하며, 가공성이 좋은 물성과 더불어 전도도를 도핑 물질에 의해 조절할 수 있는 장점들이 있어 기존의 전도성 재료를 대체 할 수 있는 잠재력을 가지고 있으며, 이차전지의 양극(cathode) 재료로서 매우 높은 출력과 비교적 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 특징이 있어 전도성 고분자를 이용하려는 수많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁴⁾

폴리피롤 막은 피롤을 함유한 용액으로부터 전해중합에 의해

전극표면에 쉽게 합성될 수 있고, 높은 전기 전도도, 화학적 및 열적 안정성이 크기 때문에 최근 새로운 투명성 유기 전도성 박막 재료로서 주목되고 있다.⁵⁾ 또한 특별한 음이온 및 공중합체 또는 유도체 등을 도입하거나, 합성전위, 전기량 등의 전해중합 조건 변화에 따라 필름의 morphology 및 물리적, 전기적인 특성을 쉽게 제어할 수 있다. 전해질 용액에서 피롤의 전해중합 메카니즘은 Fig. 1과 같이 라디칼 양이온 단량체는 제 2의 라디칼 양이온 단량체와 반응하여 두개의 수소 원자를 내어 놓음으로써 이량체가 된다. 단량체를 산화시킬 수 있을 정도의 전위에서는 이량체와 더 큰 올리고머 등이 라디칼 양이온 단량체와 계속 반응하여 피롤 주쇄가 성장하게 된다. 이때 피롤 단량체의 산화보다는 이량체나 올리고머의 전극산화가 더욱 쉽게 되기 때문에 전극표면에 고분자 중합이 확대된다. 고분자 주쇄의 양전하에 대응하여, 전해질 음이온의 확산에 의해 도핑 과정이 진행된다. 이러한 음이온의 확산을 이용하여 도펀트 이온의 종류와 크기 등에 따라 폴리피롤의 전기화학적 특성을 쉽게 조

[†]E-mail: dlrlx@kist.re.kr

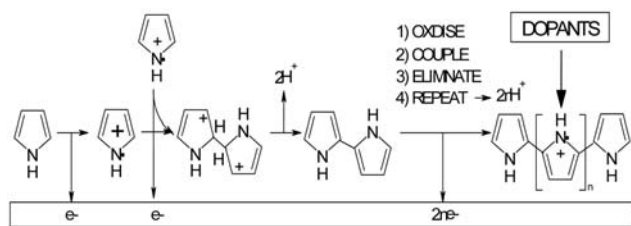


Fig. 1. Mechanism of electrooxidative polymerization of pyrrole.

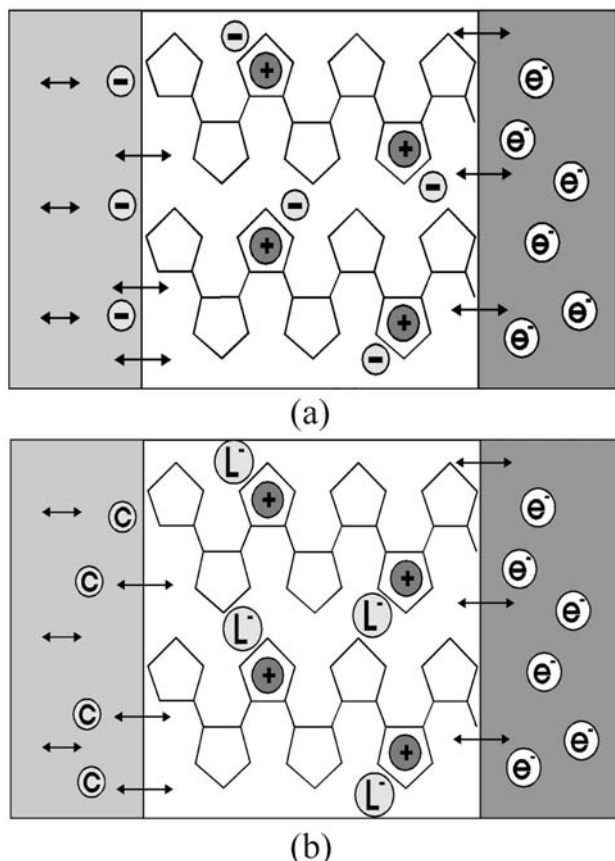


Fig. 2. Schematic model of charge compensation in electrode having (a) small anion, (b) large anion. (: anion, e^- : electron, C : cation, L- : large anion)

절할 수 있고 전해 중합한 폴리피롤 주쇄의 양전하에 상응하는 25~33%의 음이온을 갖는다. 이처럼 전극에서의 전해중합은 고분자 중합에 필요한 개시제가 필요 없기 때문에 불순물에 의한 영향이 적다.^{6,7)}

이처럼 전극표면에 합성된 폴리피롤 고분자는 결합된 도펀트의 물리적 크기에 의존하여 음이온 또는 양이온 도핑·탈도핑의 전기화학적 성질을 나타내게 된다. 이러한 전도성 고분자의 전도도는 도펀트의 종류 및 도핑레벨에 의해 결정되며 도펀트에 대한 선택기준은 아직까지 경험에 의존하고 있다. 일반적으로 LiClO_4 , LiCl 등의 작은 이온이나, camphorsulfonic acid, poly(sodium 4-styrenesulfonate), Nafion solution 등의 sulfonate 기가 있는 거대 고분자 이온 등을 도펀트로 사용하고 있다. Fig. 2에 도펀트 크기에 따라서 제조된 폴리피롤의 전해특성을 도식

적으로 나타내었다. Fig. 2의 (a)처럼 ClO_4^- 와 같은 작은 음이온으로 도핑된 폴리피롤은 전기화학적 산화환원 과정에서 ClO_4^- 와 같은 작은 음이온의 도핑 및 탈도핑에 의해 폴리피롤의 전기적 성질이 결정된다. 반면 Fig. 2의 (b)처럼 sulfonate 기를 포함하는 거대 고분자를 포함하는 폴리피롤 필름은 sulfonate 기가 있는 거대고분자 이온의 도입으로 인해 pH의 성질의 폴리피롤이 양이온을 도핑 및 탈도핑하는 성질의 n형 양이온 교환 특성이 나타난다.⁸⁻¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 정전위 중합법으로 제조된 폴리피롤의 도펀트 크기 변화에 따른 폴리피롤의 특성과 일련의 분석 방법을 통해 전도성 고분자의 전기화학적 특성을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 물질 및 폴리피롤 전극제조

본 실험에 사용한 pyrrole monomer (MW=67.09, Acros Co.)는 정제 없이 사용하였다. 중합에 사용한 용액은 0.2 mol/L pyrrole과 전해질로 0.1 mol/L LiClO_4 (MW=106.39, ACROS Co.)를, 0.05 mol/L (polymer unit 기준) poly(vinylsulfonic acid)sodium salt (PVSA, 평균 MW=4000~6000, Aldrich Co.)를 각각 사용한 수용상이었다. 지지체인 백금판 위에 각각의 전해질로 만들어진 폴리피롤 전극의 명칭을 이후에는 도판트로 사용된 음이온을 기준으로 PPy/ ClO_4^- 와 PPy/PVS 전극으로 하기로 한다. 물은 14 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (Elgastat UHQ)의 비저항을 갖는 증류수를 이용하였다. CV와 임피던스 측정을 위해서 전해질 용액으로 0.1 mol/L LiClO_4 와 용매는 acetonitrile 을 사용하였다.

작업전극으로는 ITO($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$) 전극을 사용하였고, 대 전극 쪽으로 한 면만이 노출 되도록 하였다. 대 전극으로는 백금판($3 \times 3 \text{ cm}^2$)을 사용하여 작업전극과 3 cm 간격으로 고정시켰으며, 백금판 대 전극은 초음파 세척기로 10분 동안 세정한 후, 0.1 μm 의 산화알루미늄 페이퍼에 연마하여 사용하였다. ITO 전극은 표면의 유기물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol에 KOH를 포화시킨 용액으로 세정하고 증류수로 세척하여 사용하였다. 기준전극은 상용 Ag/AgCl 전극(TOA electronics Ltd.)을 사용하였으며, 전해셀은 2전극실로 제작하였다. 작업전극과 기준전극 사이에는 용액저항을 최소화하기 위해 Luggin capillary를 사용하였으며, 작업전극에 합성된 폴리피롤 전극은 증류수로 세척하여, 진공 건조기에서 25°C 온도에서 2시간 동안 건조시킨 뒤 acetonitrile로 세척하여 사용하였다.

2.2. 폴리피롤 전극의 전기 화학적 특성평가

제작된 폴리피롤 전극의 cyclic voltammetry(CV) 측정용 셀은 3전극 셀로 제작하였다. 대 전극실과 작업전극실 사이에는 glass frit로 대 전극실에서 일어나는 반응물이 혼합되는 것을 방지하였으며, 작업전극과 기준전극 사이에는 IR-drop을 최소화하기 위해 luggin capillary를 사용하여 제작되었다. 기준전극으로는 Ag/AgCl(TOA electronics Ltd.)을 사용하였고 대 전극으로는 백금코일을 사용하였다. 이온의 도핑·탈도핑 과정을 확인하기 위해서, 0.1 M LiClO_4 /acetonitrile 전해액을 사용하여 CV를 측정하였다. 전류 전압 특성 곡선은 potentiostat(Wenking PGS 81)로 -1.0~1.2 V(vs Ag/AgCl)의 범위에서 5~80 mV/s로 설정하여 주사하였고 응답전류는 X-Y recorder (Yokogawa 3025)로 측정하였다.

임피던스 측정은 정전위 전해 중합법으로 합성된 PPy/ClO₄, PPy/PVS 전극의 전해질로 0.1 M LiClO₄/acetonitrile을 사용하여 3전극 셀에서 행하였다. 임피던스 측정은 IM6 (Zahner Co.)를 사용하여 주파수영역 0.01 mHz~200 kHz, 교류신호 ± 5 mV를 인가하여 실험하였다. 인가전위는 각 전극의 개방 회로 전압(open circuit voltage)으로 설정하였으며, 3전극계로 Ag/AgCl 기준전극에 대하여 측정하였다. 실험에 의해 측정된 임피던스 값은 Randle 등가회로 모델을 적용하여 전하전달저항(R_{ct})과 전기이중층 용량(C_{dl}), 용액저항(R_s)의 소반응 성분을 각각의 전극에 대하여 CNRLS(Complex Nonlinear Regression Least Squares) 도식을 수행하여 구하였다.

표면에서의 성분 분석과 농도분포는 EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 정전위 전해중합법으로 제조된 폴리피롤 전극 특성

Fig. 3은 전기량을 1 C으로 하여 합성 전위별로 제작한 PPy/

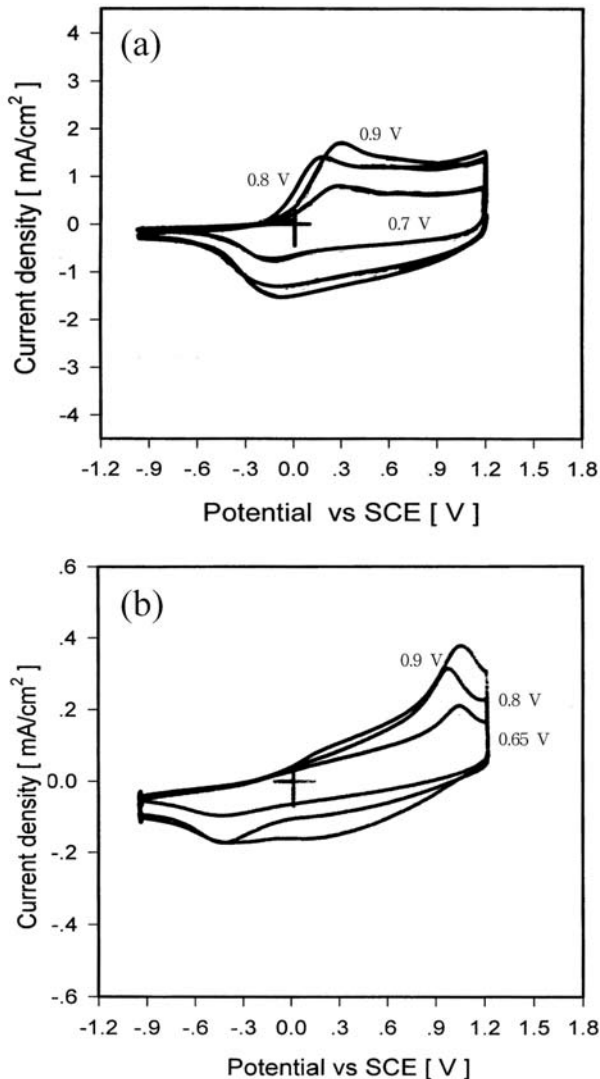


Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) PPy/ClO₄ and (b) PPy/PVS electrodes prepared with various polymerization potentials. Scan rate; 10 mV/s.

ClO₄과 PPy/PVS 전극의 CV이다. 도펀트의 종류에 관계 없이 전기량과 합성전위가 증가할수록 전류응답이 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 전기량과 합성전위가 커질수록 redox 과정에 참여하는 활성점의 수가 증가하게 되어 전극의 전하 용량이 커지고, 전극 표면적이 증가하기 때문이다.

Fig. 4는 PPy/ClO₄와 PPy/PVS 전극에 대하여 합성 전위 변화에 따른 피크전류(i_p)와 주사속도(v)의 관계를 나타낸 것이다. 주사는 확산 과정이 충분히 일어나는 2~20 mV/s 범위에서 행하였으며, 각각의 주사속도에서 피크전류를 계산하였다. 전하전달 과정은 전극 두께에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 주사속도가 작은 면 전극 계면에서의 확산이 충분히 일어나며, 그때의 확산율속 평가는 $\ln(i_p)$ 와 $\ln(v)$ 사이의 기울기(X)로부터 계산되었다. X값은 폴리피롤 전극 계면에서의 전해질 이온의 이동도를 반영한다. X=1에 가까울수록 전하이동 율속에 X=0.5에 근접할수록 확산율속에 해당한다.^{10,14)}

PPy/ClO₄와 PPy/PVS 전극 모두, 합성 전위가 높아질수록 X 값이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 합성 전위가 0.9에서는 산화 피크와 환원피크에 대한 X 지수는 확산율속에 가까워졌다. 이것은 높은 전위일수록 도펀트보다 피롤 단량체에 더 큰 영향을 미치기 때문일 것이다.

산화피크전류와 환원피크전류를 비교하였을 때, PPy/ClO₄ 전극은 산화과정이 환원과정에 비하여 합성전위의 전체 변화 범위에 걸쳐서 전하이동율속에 더 가까움을 알 수 있었다. 이것은 산화과정에서 폴리피롤 전극으로 이온의 침투가 일어나고 있음을 나타내는 것이다.

PPy/ClO₄ 전극과는 반대로 PPy/PVS 전극은 환원과정이 산화 과정에 비하여 전하이동율속에 더 근접하였다. 이 결과로부터 환원과정에서 전해질용액의 이온이 고분자 matrix로 침투하고 있다고 간접적으로 확인할 수 있다.

이것은 서론에서 설명한 것과 같이 PPy/ClO₄ 전극의 산화·환원과정에서는 전해질용액의 ClO₄⁻ 음이온의 도핑·탈도핑과정이

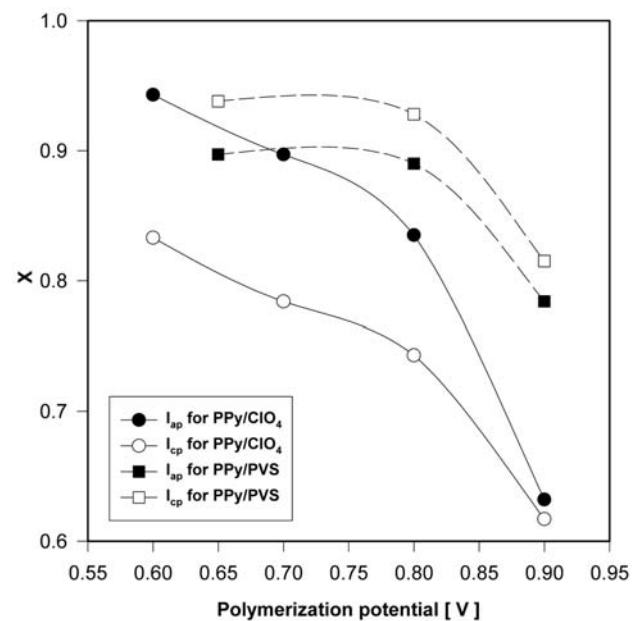


Fig. 4. Correlation between X(power in i_p vs v^x) and polymerization potentials of PPy/ClO₄ and PPy/PVS. (·, ○) Anodic peak current and (□, △) cathodic peak current.

일어나고, PPy/PVS 전극의 산화·환원과정에서는 전해질 용액의 Li^+ 양이온의 탈도핑·도핑과정이 일어난다는 사실을 뒷받침하는 것이다. 이러한 결과는 이후의 EDS 분석에서 보였듯이 PPy/PVS 전극의 산화·환원 과정에 걸쳐서 술폰산기가 손실되지 않은 결과와 일치하고 있다.

3.2. 폴리피롤 전극의 형태학적 특성 및 EDS 분석

Fig. 5와 6은 합성 전위 따라 제작된 PPy/ ClO_4^- 와 PPy/PVS 표면 변화를 SEM에 의하여 관찰한 것이다. 두가지 전극 모두에서 전극 표면의 형태 변화는 합성 전위에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5의 PPy/ ClO_4^- 표면의 현상으로부터 합성 전위가 높아질수록 PPy/ ClO_4^- 표면에서 생성되는 작은 포상형 입자가 더 발달되는 것을 알 수 있다. 합성 전위가 높을수록 피롤과 전극의 농도구배는 커지게 되어 입자가 합쳐져 큰 포상형 입자로 생성되는 시간을 지연시키는 것으로 사료된다. 또한 합성 전위가 높아지면 반응에 필요한 구동력은 커지므로 입자의 생성 속도도

빨라져 입자의 크기는 이미 생성된 표면에서 작은 포상형으로 형성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6의 PPy/PVS의 경우 합성전위가 높아지면서 PPy/PVS 표면에서의 작은 포상형 입자가 증가되는 것이 PPy/ ClO_4^- 경우처럼 뚜렷하지 않은 것을 확인 할 수 있었다. PPy/ ClO_4^- 와 달리 PPy/PVS는 합성 전위가 높아져도 PVS음이온의 크기에 따른 확산 속도가 작아 PPy/ ClO_4^- 비해 표면에 형성되는포상형이 발달되지 못하고 있다. 따라서 PPy/PVS의 경우 합성 전위에 의해 표면 형상이 크게 변화되지 않는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 7은 도펀트로 PVS를 사용하여 제작한 PPy/PVS 전극의 표면을 EDS (electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)에 의하여 정성적으로 분석한 결과이다. 전극 제조 후와 산화, 환원 과정 모두에서 S가 존재함을 알 수 있었다. 이것은 PVS의 분자량(4000~6000 MW)이 아주 커서 산화·환원 과정에서 폴리피롤 matrix로부터 떨어져 나오지 않음을 나타내는 것이다. 따라서 산화·환원 과정에서 나타나는 전류응답은 양이온의 도핑·탈도핑 과정에 의한 것으로 추정할 수 있다.

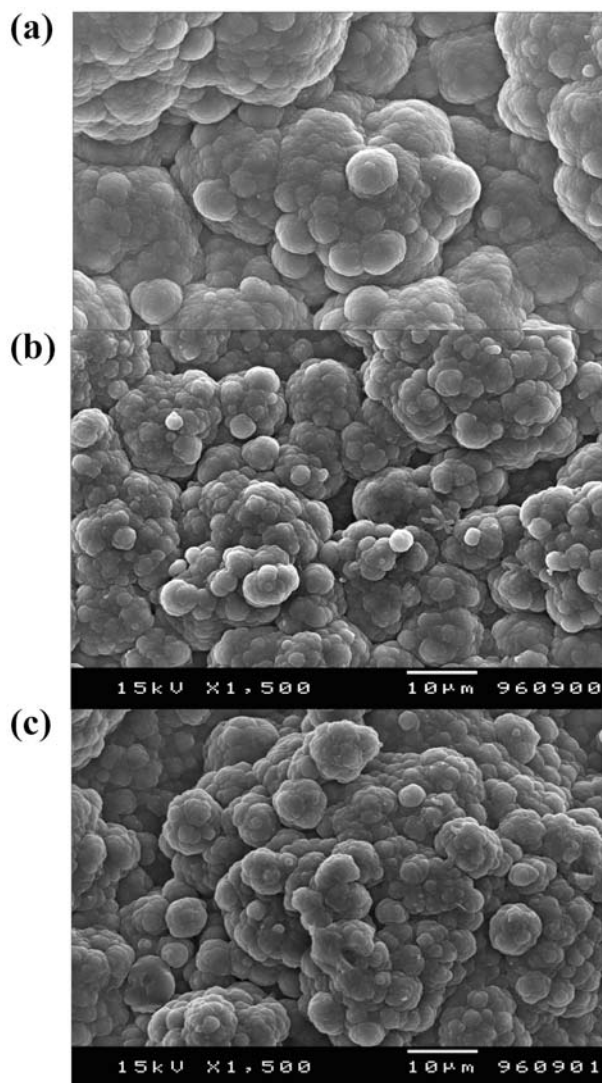


Fig. 5. SEM of the surface of PPy/ ClO_4^- electrode electropolymerized with 2 C of polymerization electricity to polymerization potentials of (a) 0.7 V (b) 0.8 V and (c) 0.9 V

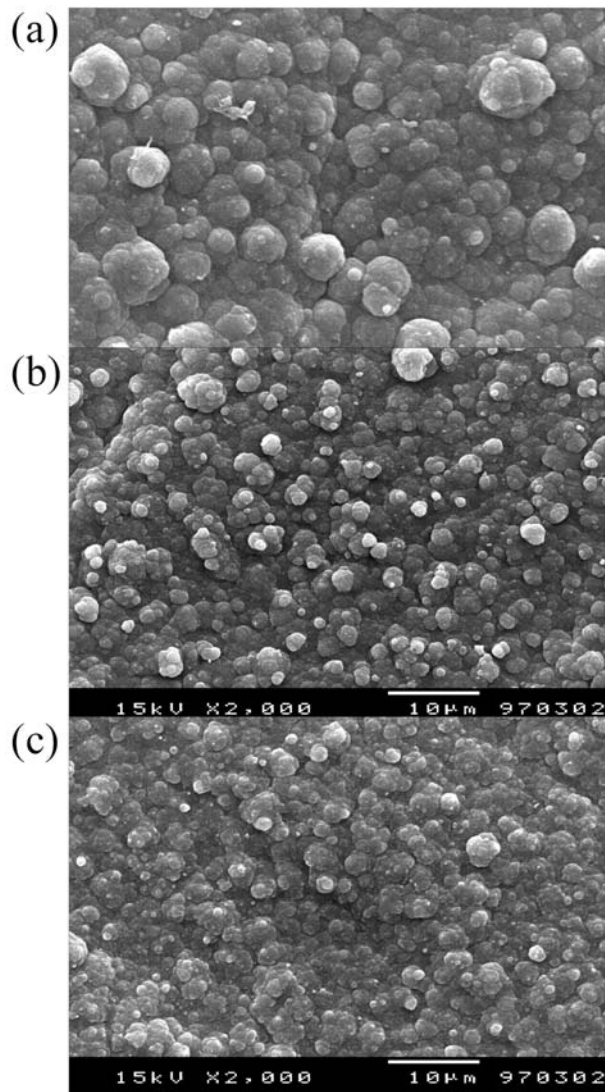


Fig. 6. SEM of the surface of PPy/PVS electrode electropolymerized with 4 C of polymerization electricity to polymerization potentials of (a) 0.65 V (b) 0.8 V and (c) 0.9 V

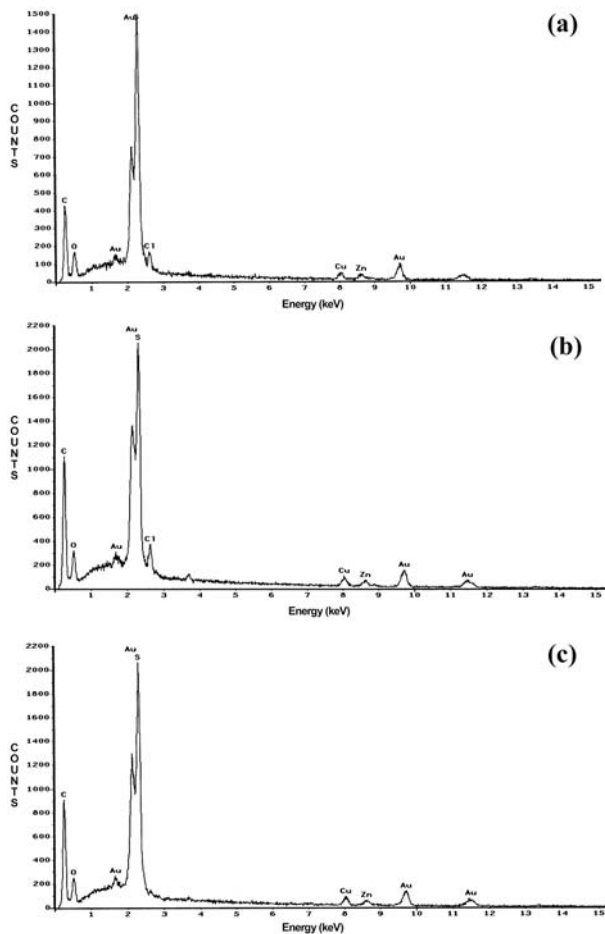


Fig. 7. EDS of PPy/PVS- films after (a) electropolymerization (b) oxidation process and (c) reduction process.

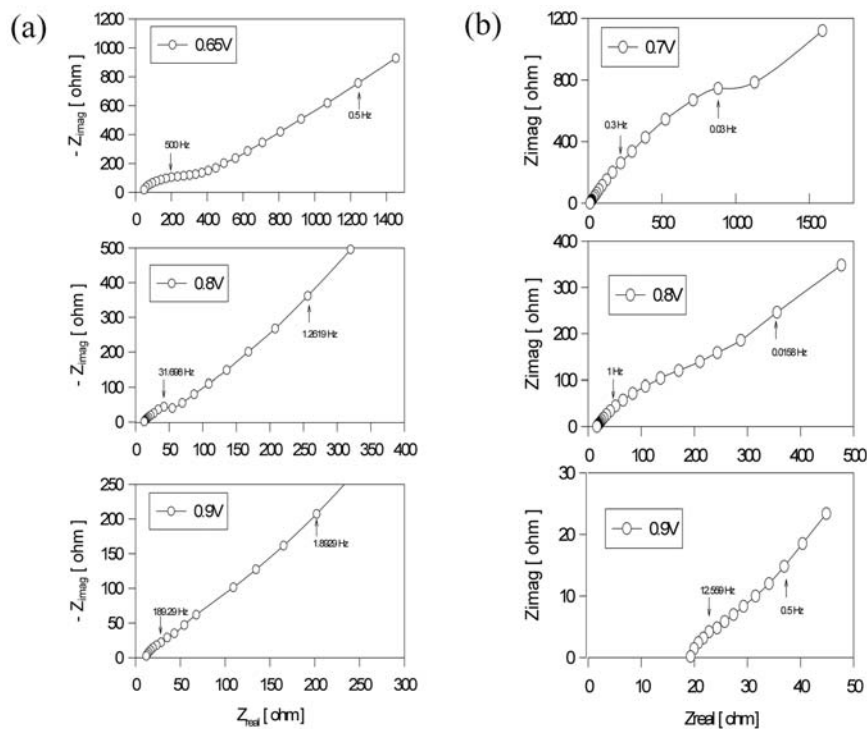


Fig. 8. Cole-Cole plots of (a) PPy/ ClO_4 and (b) PPy/PVS electropolymerized at various potentials with 2 C of polymerization electricity.

3.3. 교류 임피던스법

전극과 전해질 용액 계면은 전하담체로 있는 전극중의 전자와 전해액중의 이온과 상호접촉해 반응이 일어난다. 이 계면의 거동은 교류로 분석시키면 반주기마다 전류의 방향이 변하여 환원반응과 산화반응이 되풀이된다. 인가 교류의 과 전압을 $\pm 10 \text{ mV}$ 이내로 설정하여 직류전압에 중첩시킨 경우는 거의 설정 전위 근방의 변화로만 볼 수 있다. 이와 같은 조건에서 교류 분석에 대한 신호는 선형 미분방정식으로 나타낼 수 있고 설정 전위에서의 전극반응을 어지럽히지 않고 계면 임피던스를 구할 수 있다.^{13,14)}

본 실험의 수용상 전해질내 합성된 폴리피롤 전극에서 일어나는 현상은 전자전도만일 수 있고 교류분석에 관계하는 반응을 폴리피롤 표면과 전해질로 한정할 수 있다. 또한 해리된 이온은 교류전장에 의해 용매중을 이동하는데 수 MHz 주파수까지도 이온 운동이 느려지지 않는다고 여겨진다. 이것 때문에 수용상계에서는 이 주파수 영역에서 관찰된 분산(dispersion factor)은 전극반응이나 이중층 용량을 반영하는 것으로 고려되고 등가회로는 Randles형으로 여겨진다. 등가회로의 분석을 통해 전하전달 저항, 이중층 전기용량, 전극으로의 이온 확산계수를 측정하였다.^{13,16)}

Fig. 8는 PPy/ ClO_4 전극과 PPy/PVS 전극의 합성 전위 변화에 따른 직류 설정전위 0.0 V에서의 Cole-Cole plot이다. 두 전극 모두 Randle 형의 등가회로에 근접하는 모양을 나타내었다. Fig. 9은 PPy/ ClO_4 전극과 PPy/PVS 전극의 합성 전위 변화에 따른 전하전달저항(R_{ct})과 전극-용액 계면의 이중층 용량(C_{dl})을 도시하였다. 두 전극 모두에서 합성전위가 높아지면서 전하전달저항이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 전해중합이 서서히 일어나는 0.7 V와 0.65 V 근방에서 각각 합성한 PPy/ ClO_4 와 PPy/PVS 전극 모두에서 전하전달저항이 상당히 큰 것을 알 수 있다. 이것은 느린 합성과정으로 인하여 전극이 치밀하게 만들

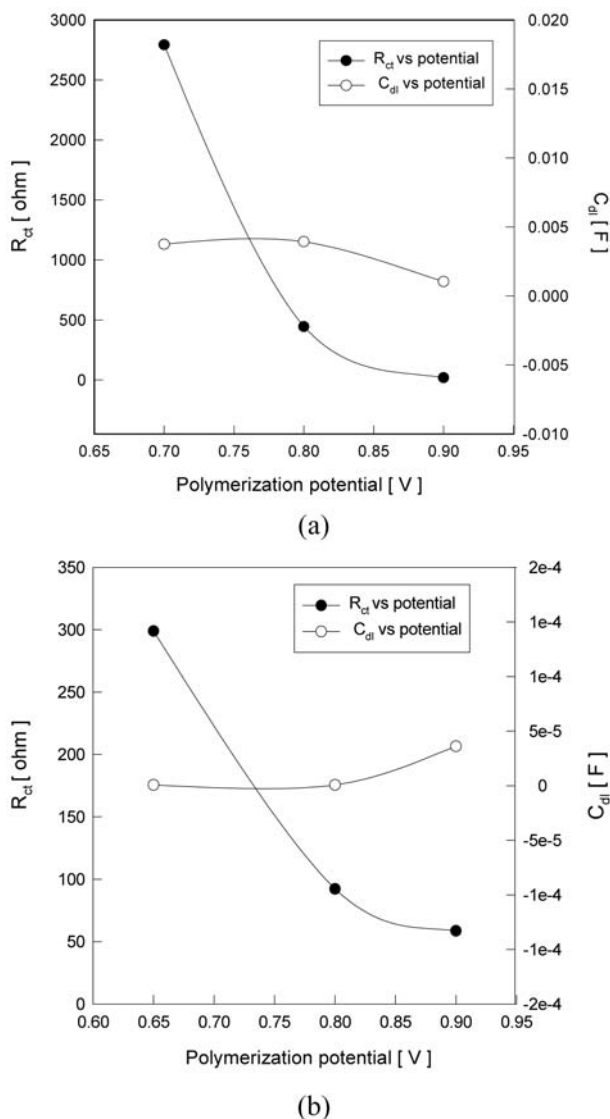


Fig. 9. Correlation of charge transfer resistance (R_{ct}) and double layer capacitance (C_{dl}) for (a) PPy/ClO₄ and (b) PPy/PVS.

어지고, 또한 전극 표면적이 작아서 이온의 도핑·탈도핑 과정이 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과는 CV의 결과와 잘 일치하고 있다. 반대로 합성전위가 높은 곳에서는 전하전달 저항이 상대적으로 작은 값을 나타내었다.

이중층 용량은, PPy/ClO₄⁻ 전극은 합성전위에 변화에 따라 1×10^{-3} F 부근에서 비슷한 값을 나타내었고, PPy/PVS⁻ 전극에서는 1×10^{-6} F 근처에서 비슷한 값을 나타내었다. 두 전극의 이중층 용량은 평균 10^{-3} 정도로 큰 차이를 나타냈는데 이것은 전극의 표면적 크기 차이와 기공도의 차이 때문인 것으로 생각된다.

용액저항(R_s)은 주로 전해질 용액의 영향을 받는 데 Fig. 10에 나타난 것처럼 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

전해중합법에 의해 제작한 PPy/ClO₄ 전극과 PPy/PVS 전극

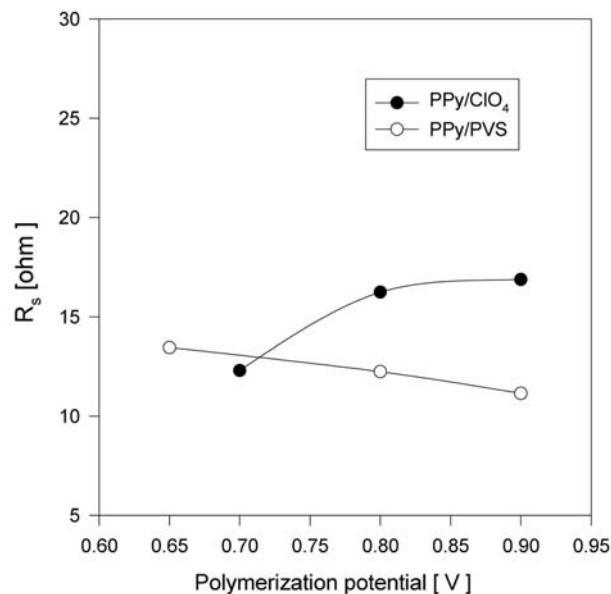


Fig. 10. Correlation of solution resistance (R_s) for PPy/ClO₄ and PPy/PVS.

의 합성전위에 따른 전기화학적, 형태학적 분석에 의해 다음의 결과를 얻었다.

전하이동율속과정을 CV에 의하여 검토한 결과, PPy/ClO₄ 전극은 산화과정이 PPy/PVS 전극은 환원과정이 율속이었다. 또한 산화·환원과정에서 PPy/ClO₄ 전극은 음이온의 도핑·탈도핑이 일어나고 PPy/PVS⁻ 전극은 양이온의 탈도핑·도핑이 일어나고 있음을 확인하였다. 임피던스 분석을 통해, PPy/ClO₄ 전극과 PPy/PVS 전극의 전하전달 저항은, 합성전위 증가에 따라 각각 2792.8~18.8 Ω , 298.9~58.6 Ω 로 감소하였다. 또한 합성전위의 변화에 대한 PPy/ClO₄ 전극의 전기이중층 용량은 $1.04 \times 10^{-3} \sim 3.75 \times 10^{-3}$ F로 변화하였으며, PPy/PVS 전극은 각각 $6.72 \times 10^{-7} \sim 3.60 \times 10^{-5}$ F로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 상지대학교 교내 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- MacDiarmid A. G. and Epstein A. J. "Secondary doping in polyaniline." *Synth. Met.*, **69**, 85-92 (1995).
- Osaka T., Momma T., Ito H., and Scrosati B. "Performances of lithium/gel electrolyte/polypyrrole secondary batteries." *J. of Power Sources*, **68**, 392-396 (1997).
- Yatsuda Y., Sakai H., and Osaka T. "Anion Doping-undoping Process of Electrochemically Polymerized Polypyrrole Film." *The Chemical Society of Japan*, **7**, 1331-1336 (1985).
- Mackay R. A. and Texter J. "Electrochemistry in Colloids and Dispersions", VCH, New York, 217-234 (1995).
- Matsunaga T., Daifuku H., and Kawagoe T. "Development of Polyaniline-lithium Secondary Battery." *The Chemical Society of Japan*, **1**(1), 1-11 (1990).
- Kroschwitz J. I. "Electrical and Electronic Properties of Polymer",

- John Wiley & Son, New York, 56-101 (1988).
7. Somani P. R. and Radhakrishnan S.: "Electrochromic materials and devices: present and future." *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 117-133 (2002).
 8. Morita M., Miyazaki S., Ishikawa M., Matsuda Y., Tajima H., Adachi K., and Anan F. "Layered Polyaniline Composites with Cation-Exchanging Properties for Positive Electrode of Rechargeable Lithium Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1), L3-L5 (1995).
 9. Takeshita K., Wernet W., and Oyama N. "Electrochemical Quartz Microbalance Investigation of a Poly(pyrrole)/Sulfated Poly(β -hydroxyether) Composite Film." *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2004-2009 (1994).
 10. Shimidzu T., Ohtani A., and Honda K. "Dual-Mode Behavior in Doping-Undoping of Polypyrrole with Alkanesulfonate." *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **61**, 2885-2890 (1988).
 11. Schaifker B. R., Garcia-Pastoriza E., and Marino W. "The growth of polypyrrole films on electrodes." *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 85-98 (1991).
 12. Mirmohseni A., Price W. E., and Wallace G. G. "Electrochemically controlled transport of small charged organic molecules across conducting polymer membranes." *J. of Membrane Science*, **100**, 239-248 (1995).
 13. Bard A. J. and Faulkner L. R. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Application*. John Wiley & Sons, New York (1980).
 14. Hujisima S., Aijawa M., and Inoue T. *Methods of Electrochemical Measurement*, Kihoudo, Tokyo (1988).
 15. Gosser D. K. *Cyclic Voltammetry*, VCH, New York (1993).
 16. Park J. H., Lee S. H., J. Y. Kim, and Joe Y. I. "The Electrochemical Characteristics and Secondary Doping Effects of Poly(sodium 4-Styrenesulfonate) Doped Polyaniline." *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 729-734 (2002).