Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 7*
Printed in the Republic of Korea

피롤/티오펜 고분자 복합체의 전기화학적 성질

車星極* · 崔奎成 · 安秉基 · 姜相進
경남대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 8. 3 접수)

Electrochemical Properties of Pyrrole/Thiophene Polymer Composite

Seong-Keuck Cha, Kyu-Seong Choi, Byung-Kee Ahn, and Sang-Jin Kang
Department of chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received August 3, 1995)

요 약. 유기 전도성고분자들 중 100~400 $\Omega^{-1}cm^{-1}$으로 전도도가 큰 피롤 고분자는 공기 중에서 산화되어 전도성이 저하되는데, 이를 막기 위해 피롤을 먼저 일정량 중합한 후 산소에 내성이 큰 티오펜 고분자를 일정량 끼워심기 중합시켜 이와 같은 단점이 보완된 고분자 복합체를 만들고 그 때의 중합 속도를 측정하였다. 피롤 고분자를 먼저 1.70 Ccm^{-2}만큼 전기적으로 중합시킨 후 그 위에 티오펜 고분자를 0.34 Ccm^{-2}로 전기 중합시켰을 때 그 산화-환원 특성이 개선되었으며, 3개월 동안 공기 중에 방치한 것의 순환 전압-전류 특성이 처음것과 잘 일치하였다. 티오펜의 중합 속도는 백금 전극 위에서와 피롤 고분자를 1.70 Ccm^{-2}로 일정량을 입힌 전극에서 행했을 때 속도상수 값은 각각 3.89×10^{-8}과 6.07×10^{-8} cms^{-1}이었고, 표준속도상수는 각각 5.16×10^{-6}과 3.94×10^{-4} cms^{-1}이었다. 또, 피롤을 입힌 전극에서의 전극촉매속도는 3.45×10^{-3} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$이었다. 이와 같이 피롤로 수식한 전극에서의 고정된 피롤 피막층은 촉매적 기능을 가지고 있음을 알 수 있고, 티오펜을 중합할 때의 반응은 고분자 피막 내에서 전하전달과 확산이 지배적인 과정이었다. 반면에 백금 전극에 티오펜을 중합할 때는 전자 전달이 지배적인 과정으로 나타났다.

ABSTRACT. Although a polypyrrole shows better electrical conductivity, 100~400 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, than other organic conducting polymers, its electrical conductivity will be worsen in the presence of the oxygen due to its easy oxidation. On the other hand, polythophene shows better stability in the air while its electrcal conductivity is poor compared to the polypyrrole. We succeed to develope the mixed polymer electrode that is stable in the air and shows a good redox characteristics. The mixed polymer electrode has been prepared by the electrical polymerization of polypyrrole on the Pt electrode as 1.70 Ccm^{-2} and then coating with polythiophene as 0.34 Ccm^{-2}. The polymerization rate of polythiophene was 3.89×10^{-8} at the bare Pt electrode and 6.07×10^{-8} cms^{-1} at the mixed polymer electrode. And the standard rate constants of each electrode were 5.16×10^{-6} and 3.94×10^{-4} cms^{-1} respectively. Also, the electrocatalytic rate of the polypyrrole polymer electrode was 3.45×10^{-3} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$. We found the immobilized layer at the modified electrode acted as an electrocatalyst. Finally, this polymerization process at the Pt electrode was the electron transfer controlled, but that the mixed polymer electrode was the diffusion and charge transfer controlled.

서 론

전도성 유기 고분자 물질 중 합성이 용이하고[1] 전도성이 좋으며,[2] 이차 전지의 음극으로 사용할 때 가역성과 충방전횟수가 뛰어난 물질로 피롤 고분자를 들 수 있다.[3,4] 그러나 고분자 줄기에 양으로 하전된 자리에 회합된 음이온의 함량을 나타내는 도핑 준위는 피롤 고분자가 25~33%로 아닐린의 50~60%보다 낮지만 티오펜의 7~25%보다는 높다.[1,3] 또

피롤 고분자 피막은 쉽게 부서지며 백금 전극 표면과 부착력도 약한 단점을 갖고 있다.[4,5] 피롤 고분자의 전도 상태가 안정하지만 도핑되지 않은 반도체 상태가 산소에 민감하여[6] 점차 산소에 의해 재도핑이 일어나게 되면서 전도성의 감소를 가져오게 한다. 특히 이 재도핑 전압이 산소의 환원 전위와 같은 범위에 있으므로 전극으로서 사용할 때 용액 중 미소량의 산소에 의해서도 산화가 일어나 전도성의 저하를 가져오게도 한다.[7] 또, 이 고분자는 구조상 배열된 단순 나선형과 초나선형으로 이루어져 있지만 공기와 접하면 그 계면부터 점차 무정형화가 일어나게 된다.[8]

반면에 티오펜 고분자는 다른 유기 고분자들에 비해 안정성이 뛰어나다. 특히 산화 전위가 1.80 V로 높고 산소에 강한 안정성을 나타낸다.[7] 그러나 도핑되는 음이온이 PF_6^- 일 때는 전극 반응 도중 산소에 의해 치환되기도 한다.[9] 그리고 이 티오펜 고분자는 산화 준위가 0.06이므로 15~17분자당 하나의 음이온과 회합되어 있어 전도성이 약 10 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 정도로 낮고,[1] 충방전횟수도 피롤의 1/10 정도에 지나지 않는다.[3]

본 연구에서는 이와 같은 두 고분자 물질들이 갖는 장점들을 이용한 고분자 복합체를 만들고자 한다. 즉, 피롤 고분자가 갖는 높은 전도성, 3~4 단량체 단위당 하나의 폴라론 자리를 갖는 높은 도핑 준위, 뛰어난 충방전횟수 및 거의 모든 용매에서의 안정성 등의 성질들을 유지시키면서 산소에 의한 노화와 무정형화를 방지시키고 전극과의 접촉력이 큰 전극을 만들고자 한다. 먼저 전극에 NBR(nitrile butadiene rubber)을 처리한 후 피롤을 중합시켜 고분자의 다공성과 선형성을 증가시켜 전도성을 크게 한 후[4,5] 그 위에 티오펜 고분자를 끼워심기 중합(Grafting)시키면 기공과 표면이 티오펜 고분자 가닥들로 덮여 산소와의 접촉을 막는다. 여기서, 회전 전극을 써서 백금 전극 위에 티오펜을 중합시킬 때의 중합 반응속도를 구하고 제작된 각 고분자 피막 전극의 산화-환원 특성을 조사하였다.

실 험

티오펜(Aldrich)은 묽은 염산으로 씻은 다음 수산화칼륨으로 수분을 제거한 후 활성 실리카겔 칼럼으로 정제하여 사용했으며, 피롤(Merck)은 수산화나트륨으로 건조시킨 다음 감압하에서 나트륨 존재하에 분별증류법으로 정제한 후 질소 기류하에 보관하였다.[10] 아세토나트릴(Merck)은 0.3 nm 분자체로 수분을 제거한 후 더 이상의 정제없이 사용하였다. 지지전해질로 사용된 TBAP(*tetra-n*-butylammonium perchlorate, Fluka)는 아세트화에틸로 3회 재결정한 후 80 ℃ 진공에서 72시간 건조시킨 후 사용하였고, KPF_6(Aldrich)은 정제없이 그대로 사용하였다. 피롤 고분자의 배향성을 크게 하기 위해 백금 전극 표면에 사전 피막제(precoated film)로 쓰이는 NBR(Aldrich)은 아크릴로 니트릴 함량이 30~32%인 것을 부타논에 10%되게 녹여 사용하였다.[4,5]

전기 화학적 중합과 측정을 위해 EG & G PARC 모델 273A 정전압/정전류 장치에 M270/250 전기화학 소프트웨어를 장착시킨 삼보 386/40C 컴퓨터와 HP color pro 플롯터를 사용하였다. 그리고 속도론적 실험을 위해서 Metrohm model 628-10 회전 전극을 사용하였다. 이 때 사용된 백금 전극은 Metrohm model 6.12048-010(면적 0.0885 cm^2)이고 기준 전극은 염화은전극이였다.

피롤의 중합은 백금 전극을 NBR 용액에 표면만 접촉시킨 후 건조시켜 두께가 2~4 μm되게 하고 이것을 5% 피롤/아세토니트릴 용액에 설치하여 0.80 V의 일정 전압으로 1.70 Ccm^{-2}의 일정 양으로 중합한다. 이 전극을 부타논에 설치하여 젓기 막대로 한 시간 동안 저어서 NBR을 완전히 제거한다. 이 때 중합된 피롤의 양은 정전압 장치에 장착된 전기량계를 이용하여 결정하였다. 이렇게 백금 전극 위에 피롤 고분자가 입혀진 전극(PPy/Pt)에 티오펜을 1.80 V의 일정 전압에서 중합시켜 그 양이 0.34 Ccm^{-2} 되게 조절하였다. 이와 같이 피롤만 1.70 Ccm^{-2} 중합시킨 전극과 그 위에 티오펜을 0.34 Ccm^{-2}되게 끼워심기 중합시킨 전극들과 비교하기 위해 티오펜만 1.70 Ccm^{-2} 중합시킨 전극을 제작하였다. 이들 세 종류의 전극에 대한 산화-환원 특성을 보기 위해 순환 전압-전류 그림을 *Fig.* 1에 나타냈다. 이 때 전극 표면이나 표면 조건 등의 영향을 최소화하기 위해 항상 같은 전극을 사용하였다. 한번 사용한 전극은 다이아몬드죽(struers, 1 μm)을 바른 연마용 융단

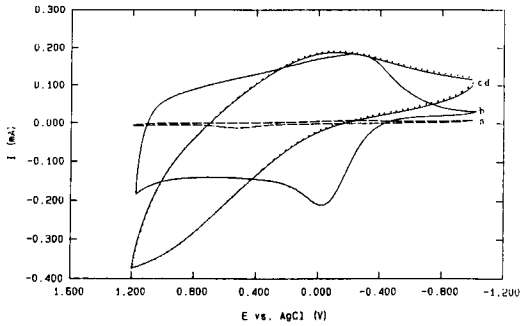

Fig. 1. Cyclic voltammograms of polythiophene(a), and polythiophene grafted polypyrrole electrode(b), polypyrrole(c).

위에서 연마하여 표면에 고분자 찌꺼기가 남아 있지 않게 해야 한다. 특히 테프론과 백금판 경계면에 끼어 있기 쉬운데 이들이 깨끗이 제거됐는지를 반사현미경(Nikon 223408)으로 확인해야 한다. 표면에 고분자 찌꺼기가 남아 있으면 반응속도에 영향을 미친다.

티오펜의 중합반응속도는 백금 전극(Pt)과 피롤 고분자를 일정량 입힌 전극(PPy/Pt) 위에서 중합시켜 비교하였다. 이 때 중합 반응 온도를 항온조(Fischer Scientific model 9105)로 10 ℃에서 25 ℃까지 5 ℃ 간격으로 변화시켜 가면서 선형훑음전압전류법(linear sweep voltammetry)을 행하였다. 이 때 전압 범위는 0~2.0 V이고 주사 속도는 50 mVs^{-1}이며 회전 전극의 회전속도는 500 rpm에서 3000 rpm까지 500 rpm 간격으로 변화를 주었다. 사용된 cell의 형태는 Pt(PPy)/0.37 M thiophene, 0.1 M TBAP, CH_3-CN/Pt였다.

결과 및 고찰

순환 전압-전류법. 백금 전극 위에 피롤을 입힐 때는 0.80 V 그리고 티오펜을 입힐 때는 1.80 V로 전압을 일정하게 유지하면 중합되는 고분자의 전도성이 좋아지는데, 이는 순환 전압-전류법으로 중합할 경우 한번 순환할 때마다 전류의 단절이 생겨 고분자 중합이 연속적으로 일어나지 않게 된다. 이 때 생성되는 고분자 가닥들의 배향 형태(morphology)가 나빠지지만 일정 전압일 경우 전류가 계속 흐르므로 이와 같은 단점을 최소화할 수가 있다.[5] 고분자 피막들의 산화 환원 특성을 보기 위한 세 종류 전극들의 순환 전압-전류 그림을 *Fig.* 1에 나타냈다. *Fig.* 1(a)는 티오펜 고분자를 1.70 Ccm^{-2} 중합시킨 전극의 것으로 산화파 면적이 1.66×10^{-3} Ccm^{-2}이고 *Fig.* 1(b)는 NBR을 처리한 백금 전극에 피롤 고분자를 같은 양 중합시킨 후 NBR을 제거한 것으로 산화파의 적분 면적이 0.174 Ccm^{-2}이다. 이 위에 티오펜을 0.34 Ccm^{-2} 끼워심기중합시킨 것이 *Fig.* 1(c)이다. 티오펜만의 것은 같은 양으로 해도 산화파의 면적이 거의 무시할 정도인데 이것은 티오펜 고분자의 낮은 전도성에 기인된 것이다. *Fig.* 1(a)에 티오펜을 통해 준 전기량의 20%되게 중합시켰을 때 파의 형태가 크게 바뀌었음을 알 수 있다. 즉, −0.139 V 주위의 산화파와 −0.320 V의 환원파가 크게 나타나고 있으나 *Fig.* 1(c)에서는 산화파가 0.964 V로 환원파가 0 V 부근으로 이동했음을 알 수 있다. 비록 파의 면적이 30%까지 감소했으나 이 전압영역은 산소와 물의 산화-환원 전위에서 크게 벗어나 있는 것이다.

또, *Fig.* 1(c)는 90일 동안 공기 중에 방치한 후의 것인 *Fig.* 1(d)와 정확히 일치하는 것이다. 피롤만 Pt전극에 입혀 공기 중에 보관하면 부착력이 나빠 디스크형으로 멀어져 나오는데 비해 티오펜 고분자가 끼워심기 중합됐을 경우 그와 같은 현상은 나타나지 않았다. 따라서, 부착력도 개선됐고 산소에 의한 노화 현상도 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 그러나 산화-환원 특성면에서 어느 정도 나빠진 단점을 갖고 있다. 이것은 전도성이 나쁘고 도핑 준위가 낮은데 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

선형 훑음 전압전류법. *Fig.* 2에 나타낸 선형훑음전압전류 곡선들은 PPy/Pt전극에 티오펜을 20 ℃에서 중합시킬 때의 것들로 그들 중 1000, 2000, 및 3000 rpm의 것만 나타낸 것이다. 온도를 변화시키면서 측정한 두 종류의 전극들 즉, 백금 전극과 백금에 피롤을 1.70± 0.02 Ccm^{-2} 입힌 전극에 대한 전류값들을 *Table* 1에 나타내었다. 이들을 Levich 식

$$i_{max}=0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2} \quad (1)$$

에 따라 도시하여 그 결과가 (1)식을 만족하면 확산지배적인 반응이다.

즉, 한계 전류 i_{max}를 회전 각속도 $\omega^{1/2}$에 대해 도시하여 비례 관계가 성립되면 이 반응은 확산지배

적인 반응이고 그렇지 않으면, 그 반응은 전자 전달 과정이 반응속도를 지배한다.[11~13] 또, Koutchy-Levich식

$$\frac{1}{i_{max}}=\frac{1}{i_k}+\frac{1}{0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^*\omega^{1/2}} \quad (2)$$

여기서

$$i_k=nFAk_f(E)C_o^* \quad (3)$$

$$k_f(E)=k^0\ \exp[-\alpha n_a F(E-E^{0\prime})/RT] \quad (4)$$

이 식의 양변에 대수를 취하면

$$\log k_f(E)=\ln k^o-\frac{\alpha n_a F(E-E^{o\prime})}{2.303RT} \quad (5)$$

의 결과를 얻는다. 여기서 C_0^*는 기질의 농도, ν는 동역학적 점성도, D는 확산 계수, $E^{0\prime}$는 형식 전위, $k_f(E)$는 전기 촉매반응 속도, 그리고 k^0는 반응속도 상수이다. 먼저 (2)식에서 $1/|i|$과 $\omega^{-1/2}$을 도시하여 각 반응에 대한 촉매반응의 속도 $k_f(E)$를 결정한 후 식 (5)에 따라 도시하면 절편으로부터 반응속도상수 k^0를 구할 수 있다. 여기서 한계확산전류에 도달하지 않고 봉오리 전류를 나타내는 것은 고분자 중합반응 시 확산과 전자전달에 의한 중합반응이 동시에 일어나며, 이 들이 혼합된 반응과정(mixed kinetics)[14,15]으로 이 반응이 진행되는 결과이다. *Fig.* 2의 선형 훑음전압전류 그림에서 1.40~1.50 V 전압 범위에서 봉오리 전압이 나타나는데 회전 각속도가 증가할수록 1.43 V에서 1.38 V로 전압이 감소하고 있다. 이것은 회전 각속도의 증가로 물질 전달이 빨라지고 그로 인해 전극 반응이 빨라지는 결과이므로 이 반응이 확산지배적인 반응임을 예견할 수 있다.

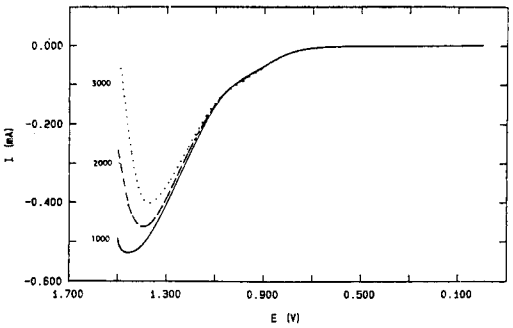

Fig. 2. Rotating disk voltammograms of thiophene polymerization on polypyrrole coated electrode from bottom the rotation rates are 1000, 2000 and 3000 rpm.

Pt 전극과 PPy/Pt 전극에서 티오펜을 중합할 때의 전류값을 (1)식에 대해 도시하면, 반응 온도가 10 ℃에서 25 ℃로 증가함에 따라 그 기울기 값들은 Pt전극일 때 각각 4.0×10^{-6}, 1.9×10^{-5}, -7.0×10^{-6} 및 -1.6×10^{-5}이고, PPy/Pt 전극에서는 각각 -7.1×10^{-7}, 5.3×10^{-5}, 1.09×10^{-5} 그리고 6.1×10^{-5}(Aradian$^{1/2}$s$^{1/2}$)이였다. 그 중 각 전극에 대한 20 ℃ 때의 결과만을 *Fig.* 3에 도시하였는데, PPy/Pt전극에 티오펜을 중합할 때가 확산에 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 이는 *Fig.* 2의 결과와도 일치하는 현상이다. 여기서 기울기 값들이 아주 적고 온도에 따라 음의 값을 갖는 경우도 있는데, 이는 중합 과정에서 확산 계수, 고분자피막의 두께, 전극상의 고분자 피

Table 1. The values of limiting current in thiophene polymerization on Pt and pyrrole polymer precoated electrode under different temperatures

Electode	Current(mA)							
	Pt				ppy/Pt			
rpm ℃	10	15	20	25	10	15	20	25
500	−0.0143	−0.2161	−0.2639	−0.5257	−0.01178	−0.3549	−0.6001	−0.3749
1000	−0.0105	−0.2024	−0.2706	−0.5411	−0.01202	−0.3804	−0.5290	−0.3525
1500	−0.0089	−0.1903	−0.2736	−0.5438	−0.01235	−0.3928	−0.5062	−0.3173
2000	−0.0082	−0.1881	−0.2743	−0.5473	−0.01250	−0.4154	−0.4621	−0.3029
2500	−0.0076	−0.1860	−0.2757	−0.5516	−0.01266	−0.4310	−0.4535	−0.2853
3000	−0.0072	−0.1832	−0.2766	−0.5556	−0.01302	−0.4423	−0.4038	−0.2797

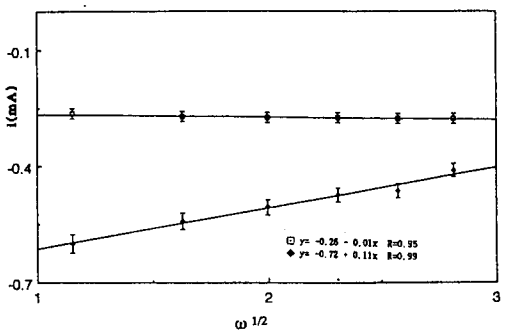

Fig. 3. Levich plots of thiophene polymerization on Pt(bottom) and polypyrrole precoated electrode(top) at 20 ℃.

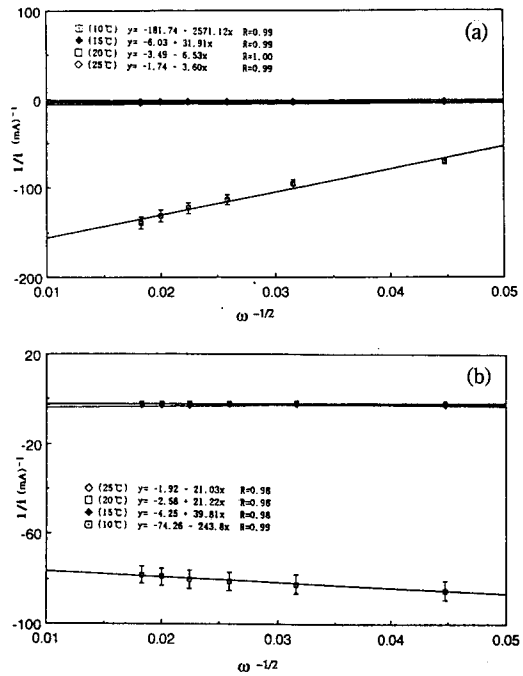

Fig. 4. (a) Levich-Koutecky plots of thiophene polymerization on Pt electrode at various temperature of 10, 15, 20 and 25 ℃ from bottom. (b) Levich-Koutecky plots of thiophene polymerization on polypyrrole precoated electrode at various temperature of 10, 15, 20 and 25 ℃ from bottom.

복률(Γ_T) 및 고분자 피막-전극간에 전자 전달 등의 전류에 영향을 주는 인자들 때문이다.[15,16] 특히 중합 반응이 일어나는 경우 전체 확산계수는 용액내(D_S), 고분자 피막내($D_{S,pol}$) 그리고 중합 반응이 일어나는 경우 전체 전하 전달(D_{ct})에서 오는 확산 계수들의 영향으로 나타나는데, 이들 중 $D_{S,pol}$의 경우 전류는 $i_{max}=nFAD_{S,pol}C_s/d$로 고분자 피막 내의 확산에 영향을 받는 동시에 고분자 피막의 두께(d)에도 영향이 크다. 또, 고분자 피막내 polaron자리로 전하의 전달(D_{ct})에 의한 전류는 $i_{max}=nFD_{ct}\Gamma/d^2$으로 피막의 두께에 영향이 더 큼을 알 수 있다. 따라서 피막의 두께가 변하고 회전속도가 증가하면 물질 수송이 빨라져서 피막의 성장속도를 증가시키게 된다. 그러므로 확산속도와 피막 성장에 따른 전극면적(A)과 피복율에 영향을 주게 된다. 이 결과, 회전속도에 따라 피막 두께의 증가가 전류에 영향을 더 크게 미치면 i_{max}의 감소가 일어나서 기울기가 바뀌게 된다. 그런데 그 기울기 값들이 아주 작으므로 이 과정은 부호에 관계없이 전하 전달 과정이 지배적이라 볼 수 있다. 즉, 고분자 피막내 전자전달계수인 D_{ct}에 지배적인 과정이다.

Table 1의 결과를 (2)식에 따라 도시한 결과를 *Fig.* 4(a)에는 Pt전극에서, 그리고 *Fig.* 4(b)에는 PPy/Pt 전극에 대한 것으로 밑에서부터 시작하여 위쪽으로 10 ℃에서 25 ℃까지 온도 증가에 대하여 나타냈다. 여기서 절편으로부터 계산된 $k_f(E)$값들이 각각 6.35×10^{-10}, 1.54×10^{-8}, 3.89×10^{-8} 그리고 7.42×10^{-8} cms^{-1}로 온도가 증가할수록 중합 반응 속도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 PPy/Pt전극에서 중합할 때의 결과도 낮은 온도에서부터 2.13×10^{-9}, 3.73×10^{-8}, 6.07×10^{-8} 그리고 8.26×10^{-8} cms^{-1}로 온도가 높아질수록 중합 속도가 증가하고 있다. 그러나 Pt 전극에서보다는 그 속도값이 높음을 알 수 있다. 이 결과를 (5)식으로 도시한 것을 *Fig.* 5에 나타냈다. Pt전극에 대한 속도 상수 k^0는 5.16×10^{-6}이고 PPy/Pt전극에서는 3.94×10^{-4} cms^{-1}로 나타났다. 따라서 피롤을 1.70 Ccm^{-2} 입힌 전극에서의 티오펜에 대한 중합속도상수가 Pt위에 바로 중합한 것보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 이와 같이 Pt전극과 PPy/Pt전극에서 티오펜을 중합할 때의 중합속도에 현격한 차이가 있음을 알 수 있다.

Pt전극에서 티오펜이 중합될 때, 전극 표면과 용액중의 티오펜 분자간에 전기이중층이 형성되고 여기서 단량체들의 산화에 의한 개시 반응이 진행된다.[13]

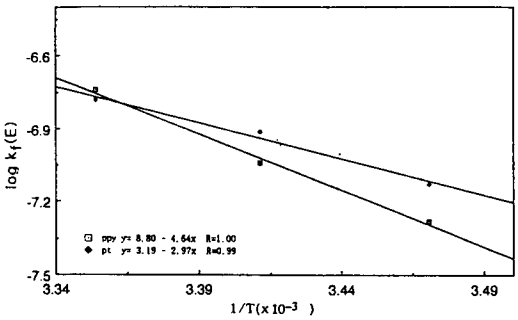

Fig. 5. log*k* *vs.* 1/*T* plots for thiophene polymerization rate constants of Pt(◆) and polypyrrole precoated electrode(▣).

그러나 일정량의 피롤 피막이 입혀진 전극, 즉 고분자로 변성된 전극(polymer modified electrode)은 피막 그 자체가 전자 전달 매체로 작용하므로 촉매적 기능을 갖는다.[13] 이 고정된 층(immobilized layer)이 없는 것이 Pt전극이고 있는 것이 PPy/Pt전극이다. 따라서 Pt전극은 고정된 층이 아닌 전기이중층에서 중합반응이 일어나므로 전기장이 크게 걸린다. 따라서 이 과정이 반응속도 결정 단계가 되며, 확산에는 영향을 거의 받지 않는 과정으로 *Fig.* 3의 윗쪽 직선과 같이 확산에 무관한 결과가 나타났다고 본다. 그러나 PPy/Pt전극의 경우 고정된 층이 중합 반응에서 촉매로 작용한다. *Fig.* 2에서 PPy/Pt전극의 과전압이 1.50 V 정도로 Pt전극에서의 1.80 V[1]에 비해 낮은 값으로 나타났다. 그 결과로 단량체의 활성화가 어려워져 $k_f(E)$값이 작게 나타난 것이다. 이와 같은 전기화학적 중합반응이 단량체의 용액내 확산에는 영향을 거의 받지 않고 고분자 피막내의 전자전달에 지배되는 과정으로 *Fig.* 3의 결과가 나타났다고 본다. 그러나 PPy/Pt전극의 경우 고정된 층이 중합반응에서 촉매로 작용한다. *Fig.* 4의 a와 b에서 계산된 20 ℃에서 PPy/Pt전극에 대한 $k_f(E)$값이 6.07×10^{-8} cms^{-1}인데, Pt전극 위에 입혀진 피롤고분자 피막층의 피복율이 1.76×10^{-5} molcm^{-2}이므로 촉매반응 속도상수는 3.45×10^{-3} cm^{3}mol^{-1}s^{-1}가 된다. 따라서 티오펜의 중합반응에서 이 중합반응은 (5)식에 따라 *Fig.* 5에 도시할 때, 10 ℃ 때의 값이 전체 경향에서 벗어나는 것으로 봐서 활성화 과정이 이 온도 영역에서 달라짐을 알 수 있다. 이 k^0값들로부터 계산된 티오펜 중합반응의 활성화 자유에너지가 Pt전극에서 103.2 kJmol^{-1}이고, PPy/Pt전극에서 92.5 kJmol^{-1}으로 나타났다. 둘 다 큰 양의 값을 갖으며 그 중 Pt전극의 경우가 더 큰 값이였다. 이는 단량체의 활성화가 비자발적이고 그중 Pt전극일 때 그 활성화가 더 어려운데서 오는 결과이다. 이와 같이 활성화에서의 비자발성은 전기이중층이 있는 Pt전극 계면에서 단량체의 활성화에의한 전자전달이 지배적인 과정이다. 반면 전기이중층이 없는 PPy/Pt전극에서는 피롤피막에서의 단량체 확산과 전하전달이 지배적인 과정이다.

본 연구는 1994학년도 경남대학교 기초과학연구소의 연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

인 용 문 헌

1. Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymer*; Mercel Dekker Inc.: 1986; Vol. 1, Chp. 9.
2. Bredas, C.; Scott, J. C.; Yahashi, K.; Street, G. B. *Phys. Rev. B.* **1984**, *30*, 1023.
3. Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1071.
4. Naoi, K.; Osaka, T. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 2479.
5. Cha, S. K.; Chung, J. J.; Park, E. H.; Cha C. K.; Abruna, H. D. *J. Mat. Sci.* **1993**, *28*, 6155.
6. Diaz, A. F.; Crowly, J.; Baryon, J.; Gardini, G. P.; Torrance, J. B. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *121*, 325.
7. (a) Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 2024. (b) Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Phys. Rev. B.* **1984**, *30-2*, 702.
8. Yang, R.; Evans, D. F.; Chrisansen, L.; Hendrickson, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6117.
9. Salaneck, W. R.; Erlandsson, R.; Prejzci, J.; Lundstrom, I.; Duke, C. B.; Ford, W. K. *Organic Polymers*; A. C. S. Meeting, Las Vegas, NV, 1982; p 120.
10. Perin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, 1988.
11. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods,Fudamentals and Applications*; John Wiley & Sons: 1980.
12. Pleskov, Y. W.; Filinovskii, V. Y. *The Rotating Disc*

Electrode; Consultant Bureau, NY, 1976.
13. Rocklin, R. D.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2104.
14. Levich, V. G. *Phycochemical Hydrodynamics*: Prantice Hall: Englewood Cliff, NJ, 1962
15. Bard, A. J. *Electroanalytical Chemistry*; Mercel Dekker Inc: 1984; Vol. 13.
16. Daum, P.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 389.
17. Wooster, T. T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5315.