Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 5, No. 3, 2002, 143-152

자기 집합 단분자막 개질 금 전극을 이용한 수용액 중 폴리피롤 성장에 관한 In-situ EQCM 연구

서경자 · 전일철†

전북대학교 자연과학대학 화학과

(2002년 6월 14일 접수 : 2002년 8월 8일 채택)

In-situ EQCM Study on Growth of Polypyrrole Films Using Gold Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers in an Aqueous Solution

Kyoungja Seo and Il Cheol Jeon†

Department of Chemistry, Chonbuk National University, Chonbuk, 561-756, Korea

(Received June 14, 2002 : Accepted August 8, 2002)

초 록

Self-assembled monolayer(SAM)로 변형된 금 전극 위로 폴리피롤의 전기화학적 석출 과정을 수용액 상태에서 *in-situ* EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)과 ex-situ AFM (Atomic Force Microscopy)을 이용하여 조사하였다. 금 전극에서 cyclic voltammetry로 살펴본 폴리머의 석출은 산화 제한 전위 (anodic limiting potential) 값에 매우 의존적이었으며 주사 횟수에는 의존하지 않았다. 제한 산화 전위가 0.8 V (vs Ag | AgCl) 이상일 때 폴리머의 석출은 크게 증가하였다. 그리고 주사 횟수가 증가하면서 질량의 비이상적 변화가 관찰되었는데 이것은 폴리피롤 필름의 rearrangement가 원인이라고 생각된다. 1-dodecanethiol SAM 전극과 thiophene SAM전극에서는 폴리머가 3차원적으로 성장하며 필름의 rearrangement를 수반하였지만 BPUS (Bis(ω-(N-pyrrolyl)-*n*-undecyl)disulfide) SAM 전극에서는 2차원적인 layer-by-layer 성장을 하고 필름의 rearrangement는 관찰되지 않았다. 폴리머가 급격하게 전극 면으로 석출되면 사슬 모양과 도너츠 모양의 폴리머를 만들며, 정류 상태에 이르면서 주름잡힌 폴리머 필름이 생성되는 것이 원자 힘 현미경 (Atomic Force Microscopy) 이미지로 관찰되었다.

Abstract: The growth of polypyrrole film has been investigated during electropolymerization in an aqueous solution on bare and SAM modified gold electrodes by in-situ EQCM and ex-situ AFM. According to the result of cyclic voltammetry measurements, in the case of a bare gold electrode, the electrochemical deposition of polypyrrole were dependent on the limiting oxidative potential, but not on scan numbers. When the limiting potential higher than 0.8 V was applied on the electrode, the amount of polypyrrole deposited on a gold electrode was rapidly increased and the abnormal mass change attributed to the rearrangement of polypyrrole films was observed as the scan number increased. The polypyrrole film prepared on electrodes modified with 1-dodecanethiol SAM or thiophene SAM grew 3-dimensionally with the rearrangement of film. However, in the case of BPUS SAM, 2-dimensional layer-by-layer growth of film was observed without the rearrangement of film. AFM images showed films with chain-shaped and/or donut-shaped polymers when grown rapidly and a wrinkled film at the steady state condition.

Key words: Self-Assembled Monolayer; EQCM; Polypyrrole; AFM

1. 서 론

전도성 고분자의 전기화학적 합성과 그 응용에 관해서는 많은 연구들이 진행되었다.[1] 특히 폴리피롤은 전기 전도체로서 우수한 전도성을 가지고 있기 때문에 전기 재료로 가장 많이 응용되는 전도성 고분자 중의 하나이다. 전도성 고분자를 전기 재료로 이용하기 위해서는 기질 (특히 금속) 위에 일정한 패턴으로 그 형태를 조절하여야 한다. 가장 널리 알려진 패턴화 방법 중의 하나가 microcontact printing (μCP) 기술을 이용하는 것이다.[2-5] Chemical resistor 역할을 하는 SAM이 입혀진 기질을 패턴화된 PDMS stamp로 프린팅하는 방법이다.[2,3] 최근에는 나노미터 단위의 단분자막을 패턴화 할 수 있는 기술들이 개발되고 있는데 이것들은 SPM (Scanning Probe Microscopy)을 이용하는 기술로서 분해능 면에서 microcontact printing (μCP)보다 뛰어나지만 현재로서는 고가의 장비가 필요하고 기질로 단결정 표면을 이용해야 하는 단점이 있다.[6-8]

†E-mail: icjeon@moak.chonbuk.ac.kr

위에서 언급한 기술들의 공통점은 성질이 다른 흡착체를 가지고 기질의 표면 성질을 조절하는데 있다. 표면의 성질이 조절된 기질 위에 전기화학적 방법으로 선택적으로 전도성 고분자를 석출시킬 수 있으면 패턴화된 전도성 고분자를 얻을 수 있을 것이다. 흡착체 단분자막으로 덮힌 기질 위에서 전기화학적으로 전도성 고분자를 석출할 때의 성장 메카니즘 연구 및 이미 만들어진 전도성 고분자의 성질에 관한 연구 역시 활발히 진행되어왔다.[9-15] 이때 서로 다른 thiol들을 적절한 비율로 섞어 만든 혼합 흡착 용액을 이용하거나 전기화학적 탈착 또는 흡착법으로 조절된 전극 면을 만들 수 있다.[16-19] 본 논문에서는 특별히 전기화학적 전도성 고분자 합성에 있어서 성장 메카니즘에 영향을 주는 SAM을 이와 같이 디자인하여 성장의 방향성을 조절하기 위한 첫 번째 시도로서, 여러 가지 SAM으로 표면이 조절된 전극을 이용하여 산화 전위를 조절하면서 폴리피롤의 성장 메카니즘에 관하여 수용액에서 연구하였다.

폴리피롤을 전기화학적으로 합성할 때 가해주는 전압, 전해질 (특히 음이온의 종류), 전극 표면, 그리고 피롤 단분자의 종류에 따라서 폴리피롤의 형성 과정,[9,10,20-27] 표면의 겉보기 형태,[12,13,27,28] 전기화학적 성질,[29-36] 광화학적 성질이[37,38] 달라진다. 전기화학적 합성 메카니즘을 살펴보면 먼저 피롤 단분자의 산화로 양이온성 라디칼이 형성되고 이 라디칼들은 서로 짝지음 (coupling)하여 이중합체 (dimer)를 형성하며, 이중합체는 소중합체 (oligomers)들을 형성한다. 이중합체와 소중합체는 용해도에 따라서 용액 속으로 확산하기도 하고 전극면에 석출되어 폴리머를 형성하기도 한다. Baker 와 Reynolds에 의하면 초기 폴리머 필름의 형성에 있어서 소중합체의 용해와 확산은 전극면으로의 필름 형성을 감소시켜 1몰의 피롤 단 분자가 석출되는데 필요한 전자의 몰 수 (n 값)를 증가시키는데 이것은 전해질과 용매, 그리고 피롤 단분자의 종류에 따라 다르다.[21]

한편, 전극 표면 위에 폴리머의 석출을 조절하고 성질을 연구하기 위하여 사슬 길이가 다양한 alkanethiol SAM[13]을 비롯하여 피롤기가 달려있는 pyrrolyl-alkanethiol SAM[9,10,12,27]전극에서의 폴리피롤 필름의 형성에 관한 결과들이 보고되었다. 몇몇 연구 그룹의 결과에 의하면 소수성 alkanethiol SAM 전극 위에 폴리피롤을 형성시키면 (1.0 M H_2SO_4 수용액) 초기에는 alkyl 사슬의 길이와 무관하게 alkanethiol SAM이 피롤의 산화를 저하시키지만 일단 핵이 형성되면 폴리머의 형성은 쉽게 일어나며 오히려 금 전극에서 보다 필름의 성장이 증가하고 표면이 거친 폴리피롤을 형성하였다.[13] 한편 pyrrolyl-alkanethiol SAM 전극의 경우에 (0.1 M $TBAClO_4$ acetonitrile) bare 금 전극에 비하여 폴리머가 빽빽하게 쌓이며 필름의 표면은 매우 매끄럽고 점착력이 향상되었는데 이것은 pyrrolyl-alkanethiol SAM에 의하여 nucleation이 증가하였기 때문이라고 하였다.[12,27] 그리고 alkyl 사슬의 길이가 긴 BPUS (Bis(ω-(N-pyrrolyl)-*n*-undecyl)disulfide) SAM 전극의 경우에 (0.1 M $TBAPF_6$ acetonitrile) SAM이 폴리피롤의 nucleation 자리를 제공함으로써 전극 표면에 고르게 핵이 성장 할 수 있으며 폴리피롤의 layer-by-layer 성장 메카니즘이 보고되었다.[10,14,15] 그러나 Smela에 의하면 0.1 M $LiClO_4$ 수용액의 경우에 1-TET (1-(2-thioethyl)pyrrole) SAM 전극에서 SAM의 산화가 일어난 후에야 피롤 단분자가 산화하는 지연 현상이 나타나며 이 경우에 pyrrolyl-alkanethiol SAM은 폴리피롤 필름과 전극 사이의 점착력을 향상시키는 역할을 하지 않는다고 하였다.[9]

본 논문에서는 0.1 M $LiClO_4$ 수용액에서 SAM이 입혀진 전극이 폴리피롤 필름의 성장 및 성질에 미치는 영향을 EQCM을 이용하여 조사하였다. 먼저 bare 금 전극에서는 산화 전위와 필름의 성장 과정의 관계를 연구하였으며, 1-dodecanethiol SAM, thiophene SAM, BPUS SAM전극에서 폴리피롤이 성장하는 과정을 조사하고 각 필름의 형태를 AFM 이미지로 비교하였다.

2. 실 험

사용한 피롤 단분자는 (98%, Aldrich) 소량 증류하여 질소로 채운 용기 안에서 냉장 보관하였고 실험할 때마다 용액을 새로 만들어서 사용하였다. 탈이온수 (비저항 18 MΩcm)를 용매로 사용하였고, EtOH (Absolute, HPLC grade, Fisher)과 Hexane (HPLC grade, Merck)은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 건조 CH_3CN (HPLC grade, Fisher)을 사용하였다. 1-dodecanethiol (98%, Aldrich), thiophene (99+%, Aldrich), $LiClO_4$ (95+%, Aldrich), $Bu_4N(PF)_6$ (98%, Aldrich)등은 구입한 그대로 사용하였고 Bis (ω-(N-pyrrolyl)-n-undecyl)disulfide (BPUS)은 합성하여 사용하였다.[10,14,15] 전기화학 실험을 위하여, 백금 선과 Ag|AgCl (saturated KCl) 전극을 각각 보조 전극과 기준 전극으로, 10 MHz 수정 발진기 금 전극 (International Crystal Manufacturing Co., OK, USA)을 작업 전극으로 사용하였다. 자체 제작한 EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)으로 chronoamperometry와 cyclic voltammetry를 실험하였다. 모든 전기화학 실험은 고순도 아르곤 분위기하에서 수행하였고 제조한 용액은 10분 동안 고순도 질소를 불어넣어 산소를 제거하였다. 수정 발진기 금 전극은 pirahna 용액 (H_2O_2 : H_2SO_4 = 1 : 2, 매우 격렬하게 반응하므로 조심스럽게 다루어야 함)으로 깨끗하게 세척하고 탈이온수로 씻은 뒤 다시 EtOH로 씻고 고순도 질소로 표면을 말려 준비하였다. SAM전극은 위와 같이 준비한 수정 발진기 금 전극을 5 mM 1-dodecanethiol + EtOH, 5 mM thiophene + EtOH, 5 mM BPUS + Hexane (냉장 상태에서) 용액에 24시간 넣었다가 꺼내어 각각의 용매로 씻은 뒤 고순도 질소로 말려서 준비하였다. AFM (PSI, Autoprobe) 실험을 위하여 전기화학적으로 만든 폴리피롤 필름을 탈이온수와 CH_3CN 그리고 다시 물로 씻은 뒤 고순도 질소로 말려서 질소 분위기 하에서 보관하였으며 24시간 이내에 사용하였다. AFM 이미지는 spring constant가 0.05 N m^{-1}인 microlever (Si_3N_4)를 주사 속도 1 Hz로 하여 contact 모드로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Bare 금 전극

폴리피롤은 피롤 단분자가 산화하여 라디칼을 생성하고 생성된 라디칼은 짝지음 (coupling) 반응을 하며 좀더 많은 단분자 단위를 갖는 올리고머 (oligomer)를 생성하여 마침내 전극면에 석출된다. 이 때 필름의 전기적 중성을 유지하기 위하여 음이온의 혼입이 일어나며, 폴리피롤이 환원을 하면 혼입되었던 음이온은 방출된다. 폴리피롤의 석출량과 폴리피롤 필름의 산화/환원 반응에 의한 음이온의 혼입 및 방출량은 in-situ EQCM 실험으로부터 얻을 수 있다.[43] 10 MHz 수정 전극의 감도는 4.42 $\times 10^{-9}$ g Hz^{-1} cm^{-2} 이다.

Fig. 1은 양전위 (E1)에서 60초간 폴리머가 석출되는 과정과 그후 전극 전위를 음전위 (E2)로 이동하여 폴리머 속 이온의 출입 과정에 대한 전류와 질량 변화를 관찰한 것이다. 0.7~1.0 V의 산화전위에서 얻은 결과를 Table 1에 정리하였다. Fig. 1(A), (B)의 전류 변화 곡선은 전형적인 폴리피롤의 핵 생성 및

Table 1. Chronoamperometric mass responses of pyrrole electropolymerization by applying two step potential.

Deposition potential (E1)/V	Δm/μg cm^{-2}		Monomer/ mol*	ClO_4^-/mol
	E1	E2		
0.7	1.37	1.11	3.82×10^{-3}	5.99×10^{-4}
0.8	12.41	9.96	3.42×10^{-2}	5.69×10^{-3}
0.9	29.93	26.06	8.95×10^{-2}	8.98×10^{-3}
1.0	43.56	38.96	13.37×10^{-2}	1.07×10^{-2}

* Mole number of pyrrole monomer converted to polypyrrole.

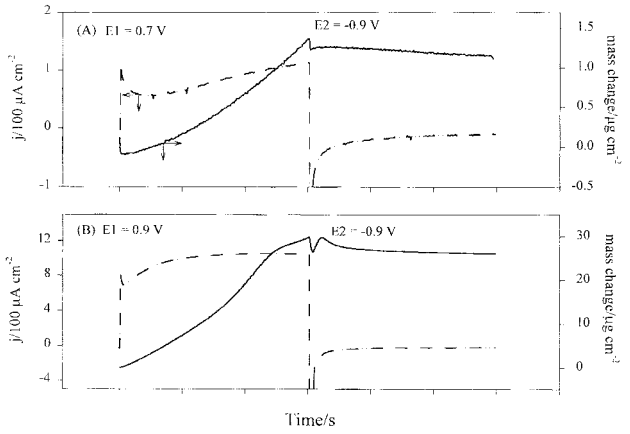

Fig. 1. Chronoamperometic responses of pyrrole electropolymerization on a gold electrode in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$ by applying two step potential of E1 = (A) 0.7, (B) 0.9 and E2 = -0.9 V.

성장 (nucleation and growth) 과정을 보여주고 있다.[20,24,25] 석출 전위가 0.7의 경우 60초 동안 전류는 최고 값에 이르지 못하지만 0.9 V 경우에는 최고 값에 도달하였고 특히 1.0 V에서 20초 이후에는 전류량의 감소가 뚜렷하게 보였다.

이와 같이 전류량이 최고 값에 이른 뒤에 감소하는 것은 폴리피롤 필름이 과산화 (overoxidation) 하였음을 가리키는 것으로서 과산화 종이 많이 존재하면 사슬의 종결이 많아지므로 전류값이 감소하기 때문이다.[6] 질량의 변화가 이와 같은 사실을 확인해 주고 있다. 0.7 V와 0.8 V의 경우에는 질량이 마치 지수함수처럼 60초 동안 계속하여 증가하였지만 0.9 V와 1.0 V의 경우에는 각각 45초와 40초 부근에서 질량 증가 추세가 둔화되어 이후에는 거의 직선적으로 질량이 증가하였다.

0.1 M $LiClO_4$ 수용액에서 폴리피롤의 환원은 0.5~-0.8 V(vs. Ag|AgCl) 사이에서 일어나므로 -0.9 V는 폴리피롤 필름을 환원시키기에 충분하다. 폴리피롤이 석출되며 필름 안으로 흔입되었던 음이온이 필름이 환원되면서 모두 빠져나간다고 가정하면 최종 질량 변화를 각각의 전극에 석출된 폴리피롤의 질량으로 간주 할 수 있을 것이다. 이 값이 0.7 V (E1)를 가하여 폴리피롤을 석출시키고 -0.9 V (E2)를 가하여 음이온을 방출시키는 경우 (Fig. 1(A))에 1.11×10^{-6} g cm^{-2}이고, 전극 면적 (0.23 cm^2)과 피롤 단분자의 분자량 (67 g mol^{-1})을 고려하면 3.81×10^{-3} mol의 피롤 단분자가 폴리머로 석출된 것임을 알 수 있다. 그런데 0.7 V (E1)가 60초간 가해지는 동안에 1.37×10^{-6} g cm^{-2}의 질량이 증가하였고, -0.9 V (E2)가 60초간 가해지는 동안에는 0.26×10^{-6} g cm^{-2}의 질량이 감소하였다. 따라서 질량 감소가 모두 음이온에 의한 것이라면 5.99×10^{-4} mol의 ClO_4^-가 필름 밖으로 빠져나간 양에 해당한다. 같은 방법으로 각 산화 전위 별로 질량 변화량을 계산하여 Table1에 제시하였다.

그러나 E1 = 0.9 V의 경우 전압이 E2 = -0.9 V로 바뀌면 단순히 질량이 감소하지 않고 5초 정도 지난 후 질량이 잠시 증가했다가 다시 감소하는 변화를 보였다. 질량이 잠시 증가하는 것은 양이온이 흔입되는 것으로 생각된다. 왜냐하면 Fig. 1(B)는 (A)에 비하여 형성된 필름의 두께가 두텁기 때문에 필름 안에 흔입된 음이온의 방출이 완전하게 일어나지 않아서 전하 균형을 잡기위해 양이온이 흔입되기 때문이다. 하지만 이후로 여전히 환원 전위에서 필름으로부터 이온들의 방출이 일어나고 있다.

Fig. 2의 (A)는 -0.9 V에서 0.75 V 사이를, (B)는 -0.9 V에서 0.9 V 사이를 그리고 (C)는 -0.5 V에서 0.9 V사이를 주사하여 얻은 전류 변화와 질량 변화 그림이다. (A)-(C)의 각 CV에서 산화 전류는 cycle이 진행되어도 줄어들지 않는다. 이것은 환원 전위로부터 산화 전위까지 전위를 순환하는 cyclic voltammetry에서는 폴리피롤의 과산화 반응이 일어나지 않음을 가리킨다. (B)처럼 산화 제한 전위가 0.9 V인 경우 0.75 V의 산화 제한 전위에서는 볼 수 없었던 새로운 환원 봉우리가 -0.4~-0.9 V에서 보인다. 이것은 첫 cycle부터 보이는 것이 아니라 4번째 cycle부터 보이기 시작하여, cycle 횟수가 증가함에 따라서 봉우리도 커지고 위치도 음의 전위쪽으로 이동한다.

주파수 변화를 살펴보면 산화 제한 전위가 0.75 V일 경우 cycle 횟수에 따라 질량이 비교적 일정하게 증가한다. 그러나 0.9 V일 경우에는 주사 횟수가 증가하면서 질량이 전반적으로 증가하지만 구간별로 달라진다. (1) 0.7~0.9 V에서 7th cycle부터 질량이 증가하였다가 다시 감소하며, (2) -0.5~-0.9 V에서도 역시 6th cycle부터 질량이 증가하였다가 다시 감소한다. 하지만 Fig. 2(C)처럼 환원 제한 전위를 -0.5 V으로 제한 하였을 경우에는 이와 같은 현상이 발견되지 않는데 이것으로부터 앞의 두 특징적인 변화는 두 번째 환원 봉우리와 관련이 있음을 짐작할 수 있다. 그리고 실험 결과를 종합하여 볼 때 두 번째 환원 봉우리는 산화 제한 전위에 의하여 영향을 받는다. 이것은 뒤에서 다시 논의 할 것이다.

일반적으로 폴리피롤의 산화-환원 과정은 다음 두 가지 메카니즘으로 표현된다.[25,42]

$$PPy + X^-_{(s)} = PPy^+X^- + e^- \quad (1)$$

$$PPy^+ + 2X^-_{(s)} = PPy^{++}(X^-)_2 + e^- \quad (2)$$

여기서 PPy는 중성의 폴리피롤 사슬이고 PPy^+와 PPy^{++}는 각각 polaron (cationic species)과 bipolaron (dicationic species)을 가리킨다. 그리고 식에서 알 수 있듯이 PPy^+만이 존재하는 필름보다는 PPy^{++}가 같이 존재하는 필름에서 counterion의 농도가 증가한다.

Kaplin과 Qutubuddin는 0.1 M $NaClO_4$ 수용액에서 0.6~1.0 V사이의 일정 전위를 가하여 형성된 폴리피롤 필름은 두 개의 환원 봉우리가 형성되는데 큰 봉우리는 PPy^+의 환원에 의한 것이고 보다 더 음의 전위에서 나타나는 두 번째 봉우리 혹은 PPy^+의 환원 봉우리 shoulder는 PPy^{++}의 환원에 의하여 나타나는 것이라고 보고하였다.[25] 그들의 실험에서 폴리피롤 필름에 존재하는 PPy^{++}의 양은 산화 제한 전위에 영향을 받으며, 산화 전위가 증가하면서 PPy^{++}의 양이 작아지다가 + 1.0 V(vs. SCE) 이상 가하게 되면 PPy^{++}의 환원은 더 이상 관찰되지 않았는데 그 까닭은 폴리피롤의 사슬이 종결되었기 때문이라고 제안하였다.

한편으로 폴리피롤 필름의 산화 환원 반응 (식 (1)과 (2))에서

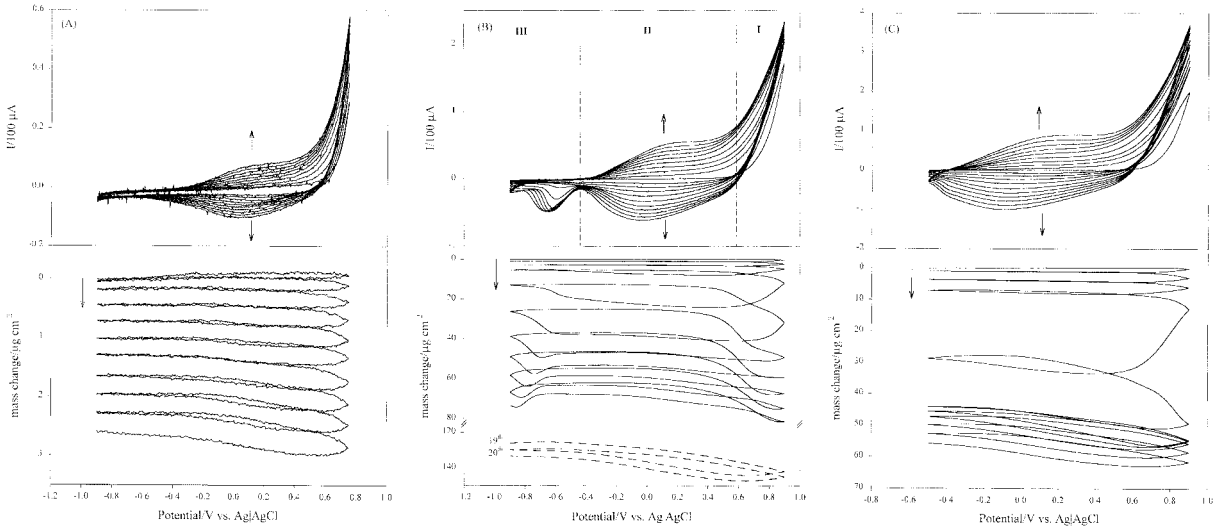

Fig. 2. Cyclic voltammeric and frequency responses of pyrrole electropoymerization on a gold electrode in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$. Positive potential limit : (A) 0.75 V, (B) and (C) 0.9 V, Negative potential limit : (A) and (B) -0.9 V, (C) -0.5 V, Scan rate : 50 mV s^{-1}.

수반되는 음이온 출입은 폴리머 matrix에 빈공간을 만들어내는데 산화 환원이 거듭되면 근접한 폴리머 사슬이 이 빈공간을 채우면서 폴리머 필름의 수축을 유발한다.[29] 이와 마찬가지로 순환 전압하에서 폴리머가 3차원적으로 급격하게 성장하면 다량의 음이온이 혼입되어 폴리머 필름을 팽창시키고, 계속되는 폴리머 필름의 산화 환원 반응으로 음이온의 혼입과 방출이 발생하여 필름의 팽창과 수축이 일어날 것으로 생각된다. 따라서 폴리머 필름의 팽창과 수축의 물리적 변화 (rearrangement)는 이온들의 필름 출입과 더불어 주파수의 변화에 영향을 미칠 것이다. 그리고 결국에는 Fig. 2(B)의 19th, 20th cycle과 같은 steady-state에 도달한다.

그런데 우리의 실험에서는 -0.9 V에서 0.9 V 사이를 주사하거나 -0.9 V에서 1.0 V 사이를 주사하여 만든 폴리피롤 필름 모두가 0.1 M $LiClO_4$에서 PPy^{++}의 환원 봉우리 혹은 PPy^{+}의 환원 봉우리 shoulder가 관찰되었다. 여기서 Fig. 2(B)의 CV를 살펴보면 폴리피롤의 석출 및 성장과 형성된 폴리피롤의 산화 환원을 포함하고 있으며 질량 변화 역시 폴리머 석출과 전기화학 반응에 따라서 변하는 물질의 출입을 나타내고 있다. CV에서 영역 I은 피롤 단분자의 산화와 폴리피롤의 석출이 일어나는 영역이고 영역 II와 III는 폴리피롤의 산화/환원이 일어나는 영역이다. 위에서 언급한 사실과 산화 전위를 0.9 V로 확장하였다는 사실을 고려할 때 영역 III은 PPy^{++}의 환원 봉우리거나, 혹은 산화 전위의 확장이 가져온 석출양의 증가로 환원이 어려워진 폴리머 사슬들이 환원 전위에서 rearrangement를 하면서 발생하는 PPy^{+} 또는 PPy^{++}의 환원 반응일 것으로 짐작된다.

한편 질량 변화를 살펴보면 (1) 폴리피롤의 석출 및 성장과 전기적 중성 유지를 위한 음이온의 혼입으로 전극 표면에서 질량이 증가하는 것과 (2) 폴리피롤이 산화/환원 반응을 할 때 필름의 전기적 중성을 유지하기 위하여 이온들이 출입에 의한 질량 변화가 있다. 필름이 산화될 때 전기적 중성 조건을 위해 음이온이 들어가면 질량이 증가하고 양이온이 나오면 질량이 감소한다. 필름이 환원될 때에는 반대로 될 것이다.[31,44] 그리고 필름이 PPy^{++}를 포함하고 있기 때문에 혼입되어있는 음이온의 출입의 출입 양은 PPy^{+}만을 포함하는 필름보다는 질량 변화가 크게 나타날 것이다.

Table 2는 Fig. 2(B)를 각 cycle별로 결과를 정리한 것이다. 각 cycle별로 산화 전하량 (Q_A)과 환원 전하량 (Q_c)을 계산하여 $Q_A - Q_c$ 값을 구하고 폴리피롤 필름의 산화/환원 전하량을 제외

Table 2. Net charge and mass change from Fig. 2 (B).

CN[a]	Q_{net}(μC cm^{-2})	Δm_{net}(μg cm^{-2})	n-value	$\Delta m_a/\Delta t$(μg $cm^{-2}s^{-1}$)*		$\Delta m_c/\Delta t$(μg cm^{-2} s^{-1})**	
				a	b	c	d
1	2767.16	0.959	2.004	0.234	-	-	-
2	4159.83	1.834	1.575	0.341	-	-	-
3	4535.75	2.561	1.230	0.536	-	-	-
4	4816.36	7.249	0.461	0.467	2.400	-	-1.658
5	4908.28	12.469	0.273	2.050	3.710	-	-2.526
6	4812.09	11.789	0.283	3.890	1.520	0.274	-3.182
7	4702.47	9.516	0.343	3.940	-0.337	1.591	-3.831
8	4641.99	8.312	0.388	3.540	-0.751	2.063	-2.873
9	4594.30	7.461	0.428	2.740	-0.354	2.462	-2.357
10	-	-	-	2.150	-1.380	2.696	-1.503

*Slope of mass change from +0.4 to +0.9 V, ** slope of mass change from -0.4 to -0.9 V
[a]Potential cycle number

한 피롤 단분자의 산화 전하량 (Q_{net})을 구하였다. 질량 변화는 음이온이나 양이온의 혼입 및 방출에 의한 변화량을 포함하고 있으므로 각 cycle 별로 석출된 폴리피롤 양을 구하기 위해서는 이러한 변화를 고려하여야 한다. Table 2에서 Δm_{net} 값은 양의 방향으로 주사하는 도중 -0.5 V에서 각 cycle별 질량 변화량의 차이를 나타낸다.

1몰의 피롤 단 분자가 석출되는데 필요한 전자의 몰 수 (n 값)는 cycle이 증가할수록 감소한다. Table 2에서 n 값은 4th cycle에서 0.46이며 3rd cycle의 1.22에 비하여 2.5배 이상 작아진다. 이것은 폴리피롤이 석출되어 있는 기질에서는 낮은 산화 전위에서 피롤 단분자의 산화가 진행되어 폴리피롤이 더 많은 성장을 하기 때문이다.[21] 그렇지만 7th cycle부터는 다시 서서히 증가하여 9th cycle에 이르러서는 0.43까지 증가하는데 이것은 아마도 폴리피롤의 사슬이 종결되기 때문이라고 생각된다.

산화와 환원 주사에서 질량 변화율을 구하여 $\Delta m_a/\Delta t$와 $\Delta m_c/\Delta t$로 나타내었으며 각 질량 변화율은 두 개의 기울기를 가지고 있다. 이것들을 다시 산화 주사에 대하여 a와 b로 표기하였고, 환원 주사도 역시 c와 d로 표기하였다. a 구간은 산화 반응에 의하여 +0.4 ~ +0.9 V에서 주사 회수가 증가하면 질량 증가량이 증가하다가 7th cycle 이후 감소한다. 동시에 d 구간에서는 환원 반응에 의하여 -0.4 ~ -0.9 V에서 질량의 감소가 일어나는데 역시 7th cycle까지 질량의 감소량이 증가하다가 이후에 줄어든다. 이와 같은 a와 d의 질량 변화 원인은 폴리머의 석출 및 음이온의 혼입에 의하여 산화 주사에서 질량이 증가하고 음이온의 방출로 인하여 환원 주사에서 질량이 감소하는 전형적인 결과로 생각할 수 있다.

반면 b와 c 구간에서는 a와 d의 반대 방향으로 변화하는 질량 변화율이 관찰된다. b에서 7th cycle의 질량 변화율은 -0.337×10^{-6} g cm^{-2} s^{-1}가 되며 10th cycle에서는 -1.380×10^{-6} g cm^{-2} s^{-1}로 감소량이 증가한다. 그런데 이것은 c의 6th cycle의 질량 변화가 0.274×10^{-6} g cm^{-2} s^{-1}로 증가한 직후에 바로 나타난다. 따라서 b와 c의 질량 변화 원인은 양이온의 출입에 의하여 산화 주사에서 질량이 감소하고 환원에서 질량이 증가하는 것으로 생각된다.

PPy^+와 PPy^{++}를 포함하는 폴리피롤 필름을 출입하는 음이온과 양이온과 필름의 산화/환원 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있을 것이다.

$$PPy^+ClO_4^- + e^- = PPy + ClO_4^- \quad (3a)$$

$$PPy^{++}(ClO_4^-)_2 + e^- = PPy^+ + 2ClO_4^- \quad (3b)$$

$$PPy^+ClO_4^- + e^- + Li^+ = PPyLi^+ClO_4^- \quad (4a)$$

$$PPy^{++}(ClO_4^-)_2 + e^- + Li^+ = PPy^+Li^+(ClO_4^-)_2 \quad (4b)$$

식 3a와 3b는 음이온의 출입만을 나타낸 것이고 식 4a와 4b는 양이온의 출입을 포함하는 반응식이다. 폴리피롤 필름 안에 PPy^{++}를 많이 포함하면 음이온의 출입 양이 증가되어 필름 안에는 더 많은 양의 이온들을 포함하게 될 것이다. 그리고 -0.9 V에서 0.9 V 사이를 전위 주사할 때는 폴리머가 3차원적으로 성장이 계속해서 일어나기 때문에 혼입되어 있는 음이온의 상당한 양이 필름 밖으로 방출되기 어려울 뿐만 아니라 폴리머 필름의 환원 반응도 어렵게 될 것이다. 따라서 보다 더 음의 전위에서 필름의 rearrangement 및 양이온의 혼입이 수반될 것으로 생각된다.

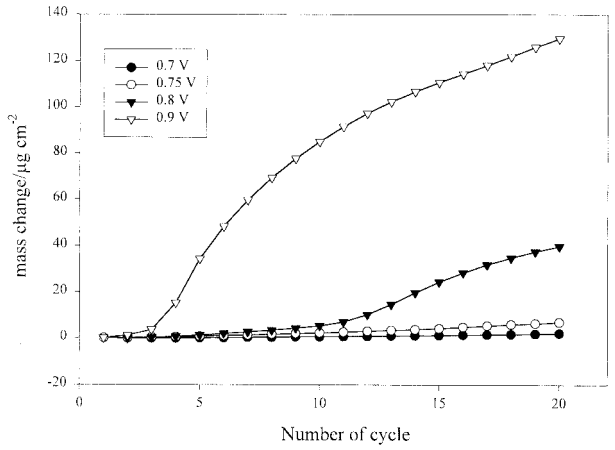

Fig. 3. Plots of mass change vs. various positive potential limit.

Fig. 3은 산화 한계 전위를 달리하여 -0.9 V에서 각 산화 한계 전위까지 주사했을 때 주사 cycle 별로 질량 변화를 도식한 것이다. 오직 필름의 석출량만을 나타내기 위하여 필름의 산화 환원이 일어나지 않는 -0.5 V에서 질량 변화량을 구하였다. 0.7이나 0.75 V로 산화 전위를 제한하였을 경우에 주사 횟수가 증가하면서 질량도 점진적으로 증가하지만, 0.8과 0.9 V의 경우에 질량 증가량이 주사 횟수에 직선적으로 변하지 않고 급격히 변화하는 cycle이 있다.

여기서 두 번째 환원 봉우리와 산화 제한 전위와의 관계를 살펴보자면 -0.9 V에서 0.75 V까지 주사할 때 (Fig. 2(A)) 두 번째 환원 봉우리가 보이지 않지만 -0.9 V에서 0.9 V까지 주사할 때는 (Fig. 2(B)) 두 번째 환원 봉우리가 발견된다. 비록 CV를 싣지는 않았지만 -0.9 V에서 0.8 V까지 주사하였을 경우에 두 번째 환원 봉우리가 관찰되지만 두 번째 환원 봉우리가 관찰되는 주사 cycle은 서로 달랐다. 산화 제한 전위가 0.9 V일 경우에 4th cycle부터 나타나기 시작하고 0.8 V의 경우에 8th 혹은 9th cycle부터 보이기 시작하지만 0.7 V의 경우에는 50th cycle 이후에서도 보이지 않았다. 그리고 0.9 V보다 더 양의 전위인 1.0 V를 비롯하여 1.2 V까지 산화 제한 전위를 넓히면 4th 주사 cycle이전의 cycle에서 두 번째 환원 봉우리가 관찰되었다. 이것은 보다 더 양의 전위로 주사 전위를 넓히면 다량의 폴리머가 석출되기 때문에 두꺼워진 필름 안에 파묻힌 폴리머 사슬의 환원이 어렵게 되어 보다 더 빠른 주사 cycle에서 두 번째 환원 봉우리가 발생하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 cycle별 폴리머 필름의 AFM 이미지이다. (A)는 1st 주사 cycle, (B)는 두 번째 환원이 나타난 직후인 4th 주사 cycle, (C)는 10th 주사 cycle 후의 폴리피롤 필름의 이미지이다. (A)와 (B) 이미지에서 질량 변화에서 짐작되듯이 커다란 차이를 보여주는데, 이것은 4th 주사 cycle에서 많은 양의 폴리머가 생성되며 도너츠나 사슬 형태 등 여러 가지 형태로 폴리머가 성장하고 있음을 보여준다. 그리고 10th 주사 cycle 후에 폴리머 필름 (C)는 폴리머 막이 마치 주름이 잡힌 것처럼 보인다.

3.2. Self-Assembled Monolayer (SAM) 전극

5 mM 1-dodecanethiol + EtOH, 5 mM thiophene + EtOH, 5 mM BPUS + hexane 용액 중에서 24시간 동안 수정 발진기 금 전극 위에 SAM을 형성시킨 다음 용매로 씻고 질소로 말린 후

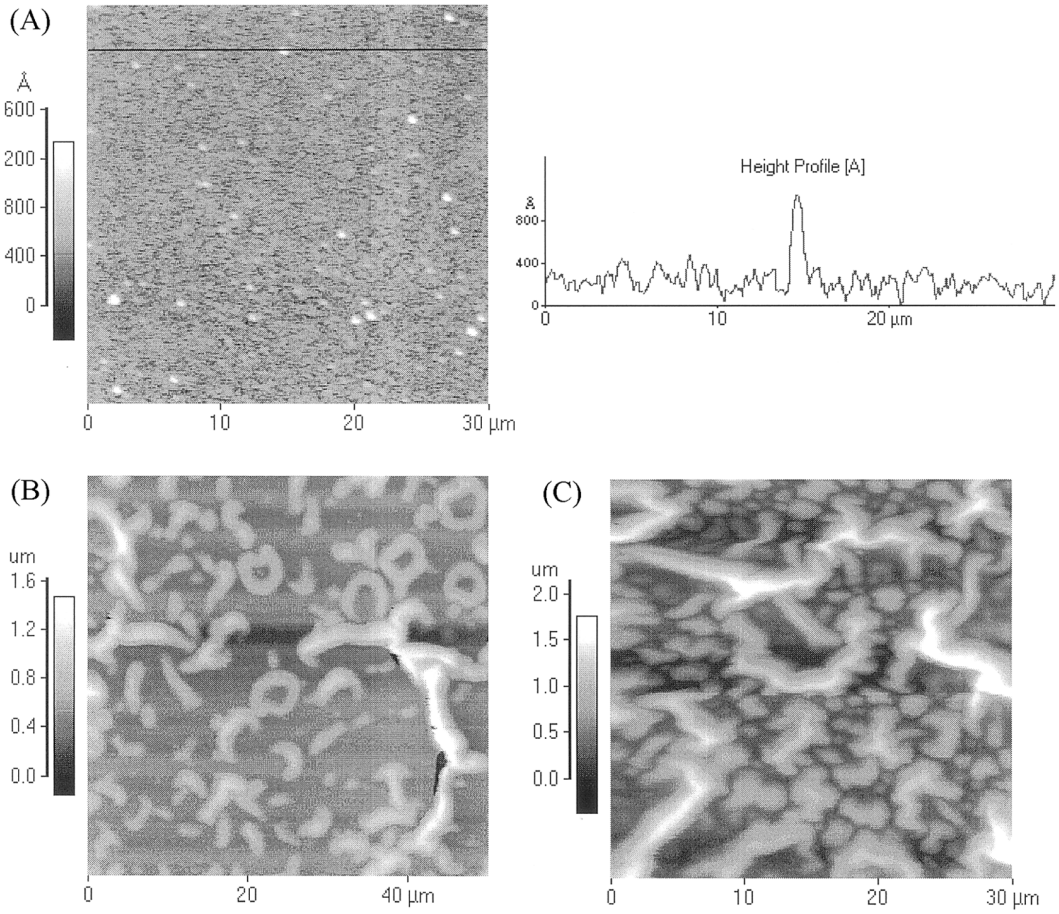

Fig. 4. AFM images of polypyrrole on a gold electrode. The films were prepared by cyclic voltammetric polymerization in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$. Potential limit : -0.9~ + 0.9 V. Scan rate : 50 mV s^{-1}. (A) 1st cycle and line profile, (B) 4th cycle, (C) 10th cycle.

에 전기화학적으로 폴리피롤을 석출시키는 실험을 in-situ EQCM을 이용하여 실시하였다.

Fig. 5는 SAM 전극 위에서 chronoamperometry로 얻은 전류와 질량 변화이다. (A), (B), (C) 모두 0.9 V (E1)를 가하여 폴리피롤을 석출시키고 -0.9 V (E2)를 가하여 폴리머 필름 속에 혼입되어 있는 음이온을 방출하였다. 전극에 0.9 V (E1)를 가하기 시작하면 thiophene SAM과 1-dodecanethiol SAM 전극에서 질량은 지수함수적으로 증가되다가 각각 35초와 30초 부근부터 증가 폭이 둔화되는 현상이 나타난다. 앞에서 언급하였듯이 질량 증가 추세가 둔화되는 것은 폴리피롤 필름사슬의 종결이 많아지는 까닭이다. 따라서 1-dodecanethiol SAM 전극에서 석출된 폴리피롤은 다른 SAM 전극과 비교하였을 때 과산화 반응이 빨리 진행되며 BPUS SAM전극에서 느리거나 발생하지 않는 것으로 생각된다. 결국 0.9 V (E1)를 60초 동안 가하였을 때 (A)는 50.37×10^{-6} g cm^{-2}, (B)는 49.74×10^{-6} g cm^{-2} 그리고 (C)는 29.05×10^{-6} g cm^{-2} 만큼 전극의 질량이 증가하였다.

하지만 이와 같은 질량 증가는 석출된 폴리피롤 뿐만이 아니라 혼입된 음이온의 질량이 포함된 것이기 때문에 Fig. 1과 마찬가지로 -0.9 V (E2)를 가하여 폴리피롤 필름 속의 음이온을 방출시켰다. PPy/thiophene SAM과 PPy/1-dodecanethiol SAM 전극은 -0.9 V (E2)가 가해진 초기 10초 이내에 질량이 감소하였다가 증가하고 다시 감소하였다. 그리고 -0.9 V (E2)가 60초 동안 가해진 후 thiophene SAM위에 석출된 폴리머 질량은

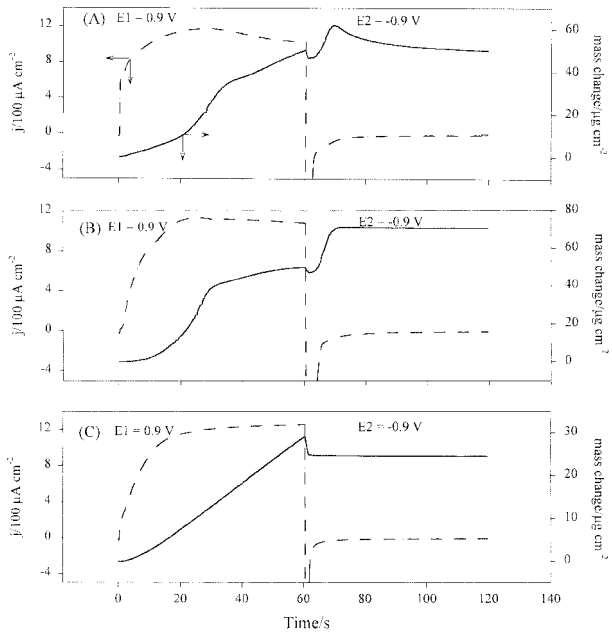

Fig. 5. Chronoamperometric responses of pyrrole electropoymerization on (A) thiophene SAM, (B) 1-dodecanethiol SAM, and (C) BPUS SAM in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$ by applying two step potential, E1 = 0.9 V and E2 = -0.9 V.

50.19×10^{-6} g cm^{-2}가 되었다. 이것을 피롤 단분자의 몰수로 계산하면 0.17 mol에 해당한다. 하지만 PPy/1-dodecanethiol SAM은 -0.9 V (E2)가 가해지면 질량이 줄어든 양보다 증가된 양이 오히려 많아져서 23.43×10^{-6} g cm^{-2}만큼 질량이 증가하였다. 이것은 폴리머의 성장에 의하여 증가된 질량으로 볼 수 없기 때문에 1-dodecanethiol SAM에서 석출된 필름의 양을 0.9 V (E1)를 60초 동안 가하여 증가된 질량에서 -0.9 V (E2)가 가해져서 초기에 감소한 양만을 가지고 계산해 보면 47.22×10^{-6} g cm^{-2}만큼에 해당하는 질량의 증가가 있었고 이것은 0.16 mol의 피롤 단분자가 폴리머를 형성한 값과 같다.

(C)의 BPUS SAM전극은 -0.9 V (E2)를 가하면 질량의 감소만이 일어나며 폴리머를 형성한 피롤 단분자 양으로 환산 하면 8.4×10^{-2} mol에 해당한다. 한편 PPy/thiophene SAM과 PPy/1-dodecanethiol SAM 전극에 -0.9 V (E2)를 가했을 때 필름으로부터 방출되는 음이온의 질량 보다도 혼입된 양이온의 질량이 훨씬 더 컸다. 이것은 아마도 0.9 V (E1)를 가하였을 때 폴리피롤이 성장하는 형태 때문에 나타나는 결과로 생각된다. 이와 같은 현상을 자세히 살펴보기 위하여 각각의 SAM 전극에서 폴리피롤 필름이 성장해 가는 과정을 cyclic voltammetry를 이용하여 조사하였다.

Fig. 6(A)는 thiophene SAM전극에서 얻은 폴리피롤 성장에 관한 CV이고 (B)는 동시에 얻은 질량 변화 곡선이다. CV에서 금 전극처럼 두 번째 환원 봉우리가 관찰되었다. 7th cycle 이후에 폴리피롤의 석출량이 크게 증가하여 산화 전위에서 주파수 감소 값이 증가하는 것을 제외하고 음이온과 양이온의 혼입 및 방출을 포함하는 필름의 rearrangement에 의한 질량의 변화가 bare 금 전극보다는 적었다. 그리고 10th cycle에 이르도록 0.7 V~0.9 V의 산화 전위에서 질량이 증가하는 현상은 보이지 않았고 다만 -0.7 V~-0.9 V의 환원 전위에서 적은 양의 질량 증가를 보였을 뿐이다.

Fig. 7(A)는 1-dodecanethiol SAM전극에서 폴리피롤 성장할 때 얻은 CV이고 (B)는 동시에 얻은 질량 변화 곡선이다. 첫 번째 cycle에서 작은 nucleation loop가 형성되며, 4th cycle까지 nucleation loop가 관찰되었다. Nucleation loop는 전도성 폴리머를 전기화학적으로 석출할 때 흔히 볼 수 있는 현상으로[26] 금속의 석출 메카니즘과 유사하다.[41] 성질이 다른 기질 위에서 전기화학적으로 석출되는 피롤은 nucleation을 위하여 자신의 산화 환원 전위보다 과전압 (overpotential)이 필요하다. 하지만 일단 석출되면 더 이상 과전압이 필요 없으므로 역주사 (reverse scan)에서 오히려 전류가 loop를 형성하는 것이다. 그런데 1-dodecanethiol SAM 전극의 CV에서 보면 다른 전극에 비하여 4th cycle에서도 여전히 과전압을 필요로 하는 nucleation이 진행되고 있으며, 이것은 피롤 단분자의 산화를 억제하는 1-dodecanethiol이 조밀하게 형성되었음을 가리킨다.

(B)의 질량 변화는 nucleation loop가 여전히 크게 보이는 3rd cycle까지 매우 적은 양의 감소를 보이지만 5th cycle부터는 폴리피롤의 석출이 급격히 증가하였다. 그리고 6th cycle에서는 환

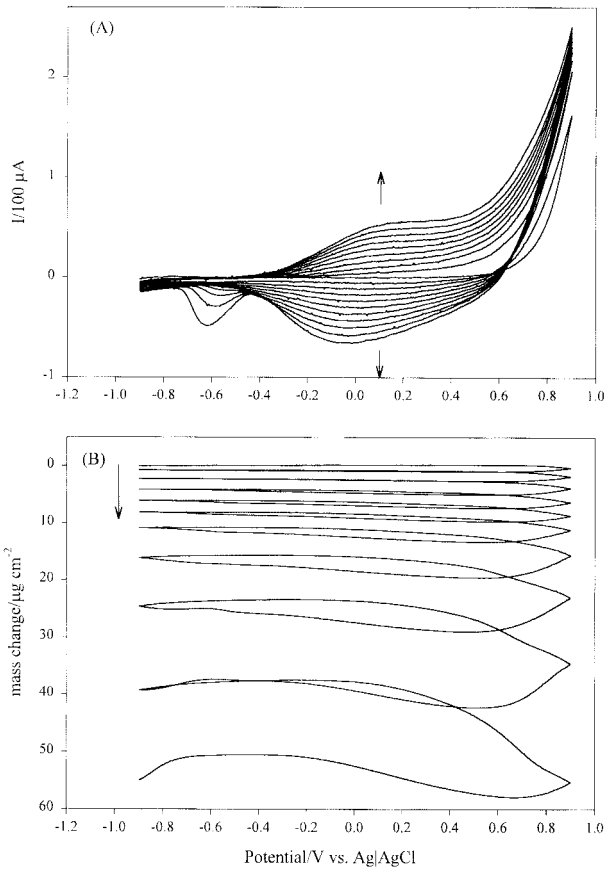

Fig. 6(A). Cyclic voltammetry and (B) frequency response of pyrrole electropoymerization on thiophene SAM in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$. Scan rate : 50 mV s^{-1}.

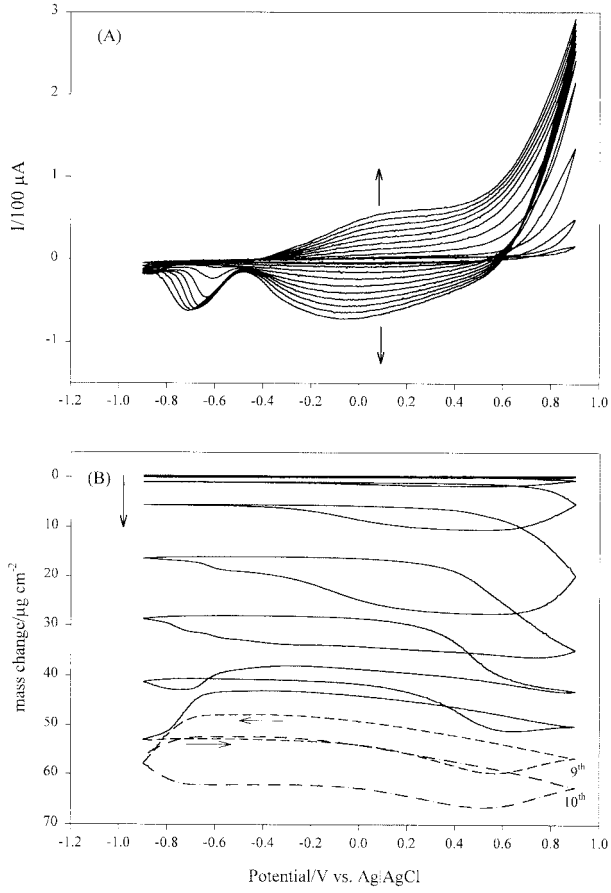

Fig. 7(A). Cyclic voltammogram and (B) frequency response of pyrrole electropoymerization on 1-dodecanethiol SAM in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$. Scan rate : 50 mV s^{-1}.

원 전위에서 두 단계로 질량이 감소하는 것을 볼 수 있으며 0.7 V~0.9 V의 산화 전위에서 질량의 감소와 -0.7 V~-0.9 V의 환원 전위에서 질량의 증가는 7th cycle이후에 나타났다. 그리고 9th~10th cycle에서는 폴리피롤의 석출에 의한 변화보다는 음이온 및 양이온의 혼입과 방출을 포함하는 필름의rearrangement에 의한 질량 변화가 더 컸다. 즉 0.7 V~0.9 V의 산화 전위에서 질량은 증가량보다는 감소량이 더 크고 이와 반대로 -0.7 V~-0.9 V의 환원 전위에서 질량 증가량이 보다 더 우세한 변화를 보였다. 이것은 Fig. 5(B)에서 보여준 변화와 일치하는 결과이다. 이와 같은 질량의 변화는 bare 금 전극에서 얻은 결과와 비교하였을 때 전체적으로 필름이 매우 급격하게 변하고 있음을 가리키는 것이다.

Bare 금 전극과 thiophene SAM 그리고 1-dodecanethiol SAM 전극에서 얻은 질량 변화 곡선에서 음이온과 양이온의 출입에 의한 변화가 없는 -0.5 V에서 각 cycle별 질량 변화는 증가된 폴리피롤 양을 나타낸다. Fig. 8(A)는 cycle 별로 각 전극에서 석출된 폴리머 양을 도식한 것이다. 앞에서 언급한 것처럼 1-dodecanethiol SAM에서는 초기 몇 cycle 동안 SAM이 피롤의 산화를 지연시키지만 일단 폴리머가 석출되기 시작하면 급속하게 성장하고 있음을 보여준다. 그리고 4th cycle부터 11.62 $\times 10^{-6}$ g cm^{-2}만큼씩 질량이 증가하여 9th cycle에서는 bare 금 전극에서 석출된 필름의 양과 거의 일치하게 된다.

한편 thiophene SAM은 1-dodecanethiol SAM에 비하여 피롤의 산화를 지연시키지는 않고 7th cycle까지 직선적으로 1.78 $\times 10^{-6}$ g cm^{-2} 만큼씩 질량이 증가하다가 이후에 지수함수적으로 증가한다. 이것은 아마도 7th cycle까지는 2차원적인 성장을 하지만 cycle이 거듭되면 3차원적인 성장을 할 것으로 짐작된다. 왜냐하면 Fig. 5(B)에서 전류 변화가 두 번의 굴곡을 나타내는데 이와 같이 초기에 나타나는 전류의 정점은 핵이 2차원적으로 성장하여 서로 겹쳐질 때 예상되는 결과이기 때문이다.[41] 이와 같은 결과가 AFM이미지에서 확인된다. Fig. 8(B), (C)는 PPy/thiophene SAM과 PPy/1-dodecanethiol SAM의 AFM 이미지다. Fig. 4와 Fig. 8(A)로부터 예상할 수 있듯이 PPy/1-dodecanethiol SAM은 PPy/금 전극의 이미지와 흡사하지만 PPy/thiophene SAM은 필름의 석출양이 적고 rearrangment가 덜 일어난다는 것을 나타낸다.

Fig. 9(A)는 BPUS SAM 전극에서 얻은 폴리피롤 성장에 관한 CV이고 (B)는 동시에 얻은 질량 변화 곡선이다. 0.1 M $LiClO_4$ 수용액에서 BPUS SAM는 +1.0 V이상에서 산화하기 때문에 피롤의 산화 제한 전위 +0.9 V에서는 BPUS SAM의 산화는 일어나지 않는다. 그리고 만들어진 필름을 떼어내면 전극과 점착력 (adhesion)은 약하여 쉽게 전극에서 떨어지지만 필름은 상당히 강하여 쉽게 부서지지 않았다. 그리고 질량 변화는 첫 cycle을 제외하고 각 cycle 마다 비슷한 증가를 보였다. 각 cycle마다 증가된 질량을 계산하여 보면, 첫 cycle에서는 0.38 $\times 10^{-6}$ g cm^{-2}의 질량이 증가하였고 그 외에는 cycle 마다 평균적으로 2.5$\times 10^{-6}$ g cm^{-2}의 질량이 증가하였다.

또한 Fig. 9(C)는 -0.9 V에서 0.9 V까지 20 cycle을 주사하였을 때 얻은 PPy/BPUS 필름의 환원 전하량과 질량 변화량을 구하여 도식한 것이다. 직선의 식은 y = 1.34x + 52.1이고 상관계수 (correlation coefficient)는 0.9992이다. 그래프의 절편은 폴리피롤의 electro-osmotic flow에 의하여 발생하는 것이라고 생각되며, 또한 일정한 electro-osmotic flow는 폴리피롤이 성장하는 동안에 필름의 구조가 유지된다는 것을 가리키는 것이다.[10] 그러므로 필름은 성장과정에서 표면의 구조를 그대로 유지하면서 layer-by-layer성장을 겪는다고 생각할 수 있다. 결론적으로 0.1 M $LiClO_4$ 수용액에서 PPy/BPUS 필름은 첫 cycle을 제외하고 각 cycle마다 2.5$\times 10^{-6}$ g cm^{-2}씩 layer-by-layer 성장을 할

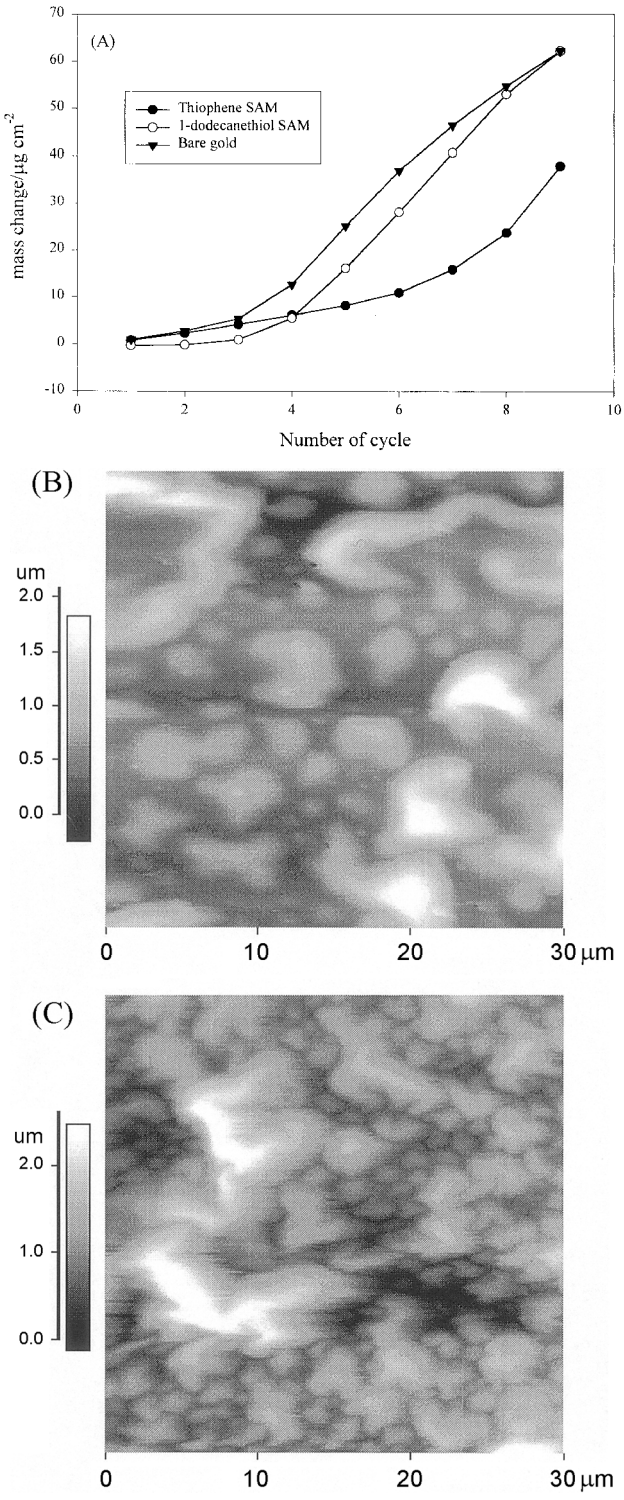

Fig. 8(A). Plots of mass change vs. number of cycle for cyclic voltammetric polymerization of pyrrole from Fig. 2(A), (B), Fig. 6(B), (C) and Fig. 7(A), (B).
Fig. 8(B), (C). AFM images of PPy/SAM from Fig. 6 and Fig. 7, respectively.

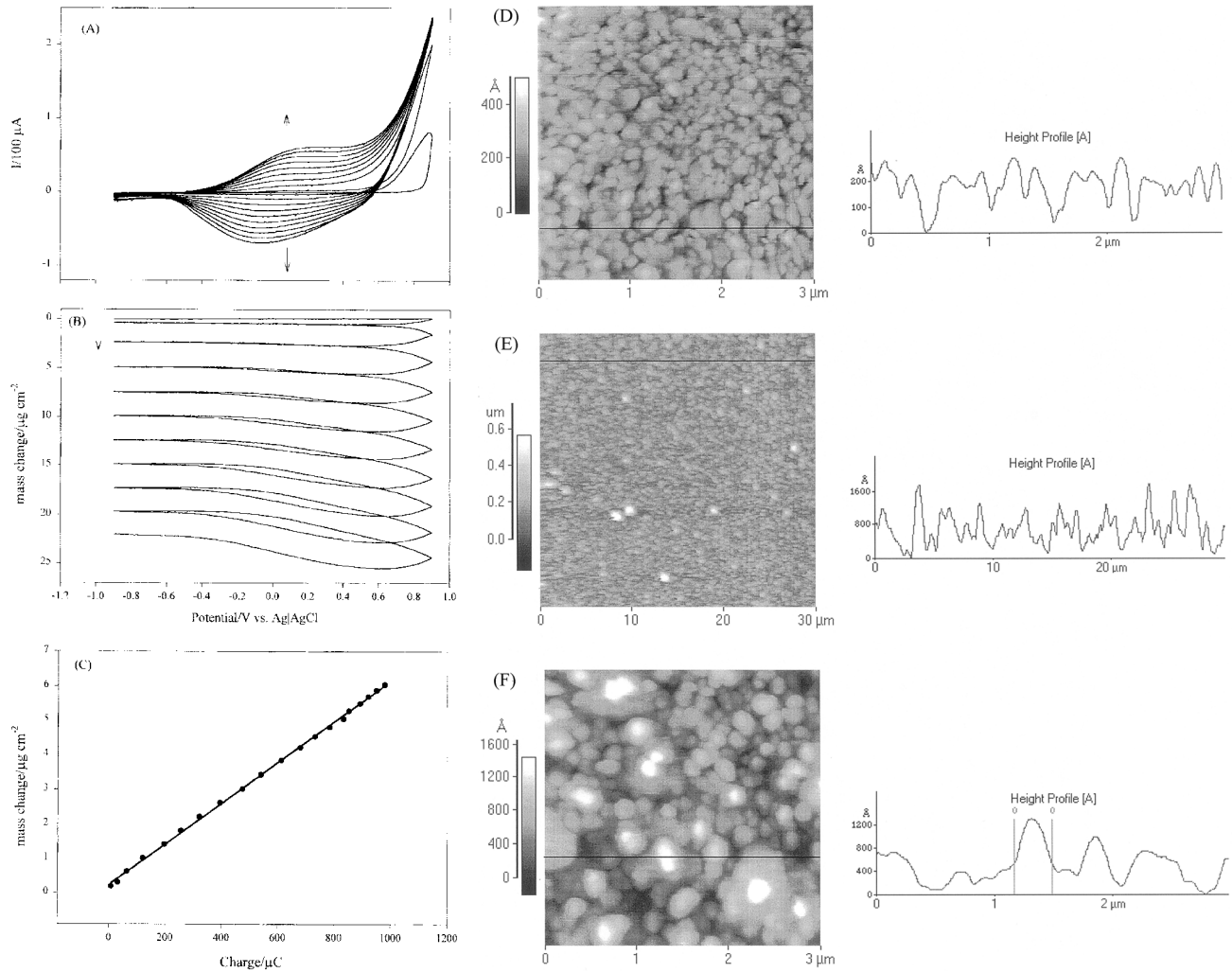

Fig. 9(A). Cyclic voltammogram and (B) frequency response of pyrrole electropoymerization on BPUS SAM in a 0.07 M pyrrole solution containing 0.1 M $LiClO_4$. Scan rate: 50 mV s^{-1}.
Fig. 9(C). Plots of mass change vs. charge from (A), (B).
Fig. 9(D). AFM image of a bare gold electrode, (E) and (F) AFM images of PPy/BPUS SAM.

것으로 생각된다.

PPy/BPUS 필름의 AFM이미지, Fig. 9(E)에서 크기는 작지만 매우 많은 수의 폴리머 알갱이들을 볼 수 있다. 실험에 사용한 금 전극의 AFM 이미지, (D)를 분석했을 때 표면의 평균 높이가 약 200~240Å이었다. 그리고 (E)는 전반적으로 골고루 성장한 폴리머 필름을 보여주고 있으며Fig. 4(A)처럼 평균보다 더 많이 위로 성장한 폴리머도 역시 존재하였다. 좁은 면적 이미지 (F)에서 측정한 폴리머 알갱이의 크기는 약 0.13 μm이었다.

4. 결 론

본 논문은 다음과 같이 정리할 수 있다. Bare 금 전극에서 전압을 주사하여 얻은 폴리피롤 필름은 급격한 석출이 일어나는 과정에서 도너츠나 막대기 모양의 폴리머가 형성되는 것을 AFM 이미지로부터 확인하였고 이후 계속되는 석출로 인하여 필름의 rearrangement가 일어났다. 필름의 rearrangement로 인하여 두 번째 환원 봉우리가 나타나고 비이상적인 질량 변화를 동반하였다. 산화 전위의 영향에 의하여 보다 더 양의 전위일수록 석출되는 폴리머 양이 크게 증가하기 때문에 필름의 rearrangement를 유발하며 전하 균형을 위하여 산화 및 환원 전위에서 음이온 및 양이온이 모두 출입하는 큰 질량 변화가 비이상적으로 발생하였을 것으로 생각된다. Bare 금 전극과 마찬가지로 thiophene SAM 전극과 1-dodecanethiol SAM 전극에서는 두 번째 환원 봉우리가 관찰되었지만 BPUS 전극에서 두 번째 환원 봉우리는 관찰되지 않고 layer-by-layer성장을 보였다.

그리고 10 cycle을 주사하여 얻은 폴리머 필름의 ex-situ AFM이미지에서 PPy/금 전극, PPy/1-dodecanethiol SAM 전극 그리고 PPy/thiophene SAM 전극에서 필름이 주름잡혀 있었고 PPy/BPUS SAM 전극은 비교적 고른 표면을 관찰되었다. 이것은 비록 bare 금 전극과 thiophene SAM은 짧은 시간에 폴리머 핵을 형성하고 1-dodecanethiol SAM은 초기에 피롤의 산화를 많이 지연시키는 등 서로 다른 특징을 보여주었지만 이들 전극 모두 짧은 시간에 많은 양의 폴리머가 석출되어 3차원적으로 성장을 하면서 필름의 rearrangement를 수반하기 때문이고, BPUS SAM은 폴리피롤 핵이 표면에 고르게 형성되도록 BPUS SAM이 핵 생성 자리를 제공하기 때문에 필름이 전극의 표면

구조를 유지한 채 layer-by-layer 성장을 하기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-1999-000-00038-0)지원으로 수행되었음. 서경자는 학술진흥재단의 신진연구인력연구장려금(2001-908-DN0010) 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Vol.1-2, Marcel Dekker, New York, (1986).
2. D. M. Collard and C. N. Sayre, *Synth. Met.*, **84**, 329 (1997).
3. Z. Huang, P.-C. Wang, A. C. MacDiarmid, Y. Xia and G. Whitesides, *Langmuir*, **13**, 6480 (1997).
4. N. B. Larsen, H. Biebuyck, E. Delamarche and B. Michel, *J. Am. Chem. Soc*., **119**, 3017 (1997).
5. L. Yan, X. -M. Zhao, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc*., **120**, 6179 (1998).
6. S. Xu and G.-y. Liu, *Langmuir*, **13**, 127 (1997).
7. R. D. Pinner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, *Science*, **283**, 661 (1999).
8. M. Fujihira, Y. Tani, M. Furugori, U. Akiba and Y. Okabe, *Ultramicroscopy*, **86**, 63 (2001).
9. E. Smela, *Langmuir*, **14**, 2996 (1998).
10. D. B. Wurm, K. Zong, Y.-H. Kim, Y.-T. Kim, M. Shin and I. C. Jeon, *J. Electrochem. Soc*., **145**, 1483 (1998).
11. R. J. Willicut and R. L. McCarley, *Langmuir*, **11**, 296 (1995).
12. C. N. Sayre and D. M. Collard, *Langmuir*, **11**, 302 (1995).
13. C. N. Sayre and D. M. Collard, *Langmuir*, **13**, 714 (1997).
14. Y.-H. Kim, D. B. Wurm, M. W. Kim, and Y.-T. Kim, *Thin Solid Films*, **347**, 1 (1999).
15. Y.-H. Kim, and Y.-T. Kim, *Langmuir*, **15**, 1876 (1999).
16. S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y.-T. Tao, D. L. Allara and P. S. Weiss, *J. Phys. Chem*., **98**, 7636 (1994).
17. D. Hobara, T. Sasaki, S.-i. Imabayashi and T. Kakiuch, *Langmuir*, **15**, 5073 (1999).
18. S. Chen, L. Li, C. L. Boozer and S. Jiang, *Langmuir*, **16**, 9287 (2000).
19. X. Li, X. Zhang, Q. Sun, W. Lu and H. Li, *J. Electroanal. Chem*., **492**, 23 (2000).
20. A. J. Downard and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem*., **206**, 139 (1986).
21. C. K. Baker and J. R. Reynolds, *J. Electroanal. Chem*., **251**, 307 (1988).
22. T. F. Otero and C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem*., **312**, 285 (1991).
23. T. F. Otero and C. Santamaria, *Synth. Met*., **51**, 313 (1992).
24. F.-B. Li and W. J. Albery, *Langmuir*, **8**, 1645 (1992).
25. D. A. Kaplin and S. Qutubuddin, *Polymer*, **36**, 1275 (1995).
26. M. Zhou and J. Heinze, *Electrochim. Acta*, **44**, 1733 (1999).
27. R. J. Willicut and R. L. McCarley, *Langmuir*, **11**, 296 (1995).
28. X. W. Cai, J. S. Gao, Z. X. Xie, Y. Xie, Z. Q. Tian and B. W. Mao, *Langmuir*, **14**, 2508 (1998).
29. Q. Pei and O. Inganas, *J. Phys. Chem*., **97**, 6034 (1993).
30. T. F. Otero and V. Olazabal, *Electrochim. Acta*, **41**, 213 (1996).
31. M. Arca, M. V. Mirkin, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem*., **99**, 5040 (1995).
32. Y. Li and Y. Fan, *Synth. Met*., **79**, 225 (1996).
33. A. Wojda and K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, **10**, 1269 (1998).
34. J. Wang, B. Zeng, C. Fang, F. He and X. Zhou, *Electroanalysis*, **11**, 1345 (1999).
35. M.-K. Song, J.-K. Park, I.-H. Yeo, and H.-W. Rhee, *Synth. Met*., **99**, 219 (1999).
36. M. Lee, H. Yang, and J. Kwak, *J. Electroanal. Chem*., **468**, 104 (1999).
37. T. F. Otero and M. Bengoechea, *Electrochim. Acta*, **41**, 1871 (1996).
38. T. F. Otero and M. Bengoechea, *Langmuir*, **15**,1323 (1999).
39. K. Zong, S. T. Brittain, D. B. Wurm and Y.-T. Kim, *Synth. Commun*., **27**, 157 (1997).
40. K. Naoi, M. M. Lien, and W. H. Smyrl, *J. Electroanal.Chem*., **272**, 273 (1989).
41. A. J. Bard, "Electroanalytical Chemistry", Vol.5, Marcel Dekker, INC., New York (1971).
42. J. L. Bredas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res*., **18**, 309 (1985).
43. M. R. Deakin, and D. A. Buttry, *Anal. Chem*., **61**, 1147A (1989).
44. Y. J. Yuan, S. B. Adeloiju and G. G. Wallace, *Eur. Polymer J*., **35**, 1761 (1999).