

전기방사법에 의해 제조된 폴리에틸렌옥사이드/폴리아닐린 섬유의 열적 및 전기적 거동

김 석 · 조미화 · 박수진[†]

한국화학연구원 화학소재연구부
(2005년 2월 22일 접수, 2005년 12월 30일 채택)

Thermal and Electrical Behaviors of Polyethylene Oxide/Polyaniline Fibers Prepared by Electrospinning Method

Seok Kim, Mi-Hwa Cho, and Soo-Jin Park[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea
(Received February 22, 2005; accepted December 30, 2005)

본 연구에서는 폴리아닐린(PANI)을 제조하여 큰 분자량의 유기산인 10-camphor sulfonic acid (CSA) 또는 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA)로 도핑시키고, polyethylene oxide (PEO)와 함께 블렌딩하여 전기방사 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 전기방사하여 섬유형태로 만든 후, TGA와 전기화학 장치(cyclic voltammetry; CV)로 열적, 전기적 성질을 CSA 또는 DBSA로 도핑된 PANI의 함량에 따라 비교, 분석하였다. 본 실험 결과, PANI-CSA와 PANI-DBSA의 함량이 증가함에 따라 열분해 개시온도는 감소하지만 열안정성 지수와 적분 열분해 진행온도가 증가하는 것으로 보아 열안정성은 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 전기전도도는 PANI-CSA와 PANI-DBSA의 함량이 증가함에 따라 증가하였으나 30% 이상이 되면 전도도가 일정해지는 것으로 나타났다. 순환전류전압 곡선 결과, PANI-CSA는 PANI-DBSA 보다 피크가 좀 더 명확해지며, 전류밀도가 크게 나타났다. 이는 PANI-CSA가 약간 더 높은 전기전도도와 전하가 이동하기 쉬운 모폴로지를 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

In this study, PEO blend fibers mixed with polyaniline (PANI)/10-camphor sulfonic acid (CSA) and PANI/dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) were electro spun to investigate the influence of PANI content. CSA and DBSA were used as a functionalized doping acid having a bulky volume. PANI/PEO blend solution was prepared by dissolving PEO and PANI doped with CSA or DBSA. The thermal properties were measured by thermogravimetric analyzer (TGA). As a result, with increasing of the PANI content in PANI/CSA and PANI/DBSA, although initial decomposition temperature (*IDT*) was decreased, thermal stability was increased due to the increase of $A^* \cdot K^*$ and integral procedural decomposition temperature (*IPDT*). The electrical conductivities measured by the 4-probe method. The electric conductivity was increased with increasing of PANI content in PANI/CSA and PANI/DBSA. However, electrical conductivity did not change significantly beyond 30% content of PANI. From CV results, PANI/CSA showed the better defined peak shape and higher peak current density compared to PANI/DBSA. This was probably related to the slightly higher electrical conductivity or better morphology for easy charge transfer in the case of PANI/CSA.

Keywords: conducting polymer, electrospinning, thermal properties, electrical behaviors

1. 서 론

전기를 전도할 수 있는 성질은 금속만이 가질 수 있는 것으로 알려져 있었으나 1977년에 요오드가 도핑된 폴리아세틸렌의 전도도가 10^3 S/cm로 금속에 버금간다는 사실이 밝혀진 후[1], 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPY), 폴리티오펜(PT) 등의 다양한 본질적 전도성 고분자가 존재한다고 알려져 왔다[2-5].

전도성 고분자는 고분자이면서도 금속의 특성을 가진 물질로 화학, 물리 및 전자 재료로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 특히 전자산업의 발전으로 인해 분자단위의 소자개발과 첨단 성능을 가진 전자부품들의 요구가 증대되면서 다양한 분야로 응용성이 확대되고 있으며, 쉽게 성형되는 반도체칩과 집적회로에서부터 전극, 경량전지성분, 센서, 대전충전물에 이르기까지 다양하게 이용되고 있다[6-10].

대부분의 전도성 고분자는 범용 고분자와 비교하여, 전기적 성질은 우수하지만 사슬을 따라 비편재화된 π 전자 사이의 van der Waals force에 의한 상호작용으로 인력이 강하여 유기용매에 용해되지 않고

[†] 주 저자(e-mail: psjin@kriect.re.kr)

용용되지도 않아 고분자의 특성 분석 및 성형 가공이 어렵다는 큰 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 높은 전기전도성과 안정성을 갖는 전도성 고분자와 기계적 성질이 우수한 일반 고분자와의 복합체에 관한 많은 연구가 진행 중에 있으며, 가공성을 향상시킬 수 있는 여러 가지 방법이 보고되어진 바 있다[11-15].

전도성 고분자 중 PANI는 전기적, 화학적 합성이 쉽고 열적, 대기 안정성이 우수하며, 가격이 저렴하다는 장점 뿐 만 아니라 electrochromic 디스플레이, Schottky 다이오드, 경량 전지와 같은 전기적인 장치로의 응용이 가능하기 때문에 전 세계적으로 널리 연구가 진행되고 있다[16-19]. Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA)와 camphor sulfonic acid (CSA) 같은 긴 알킬 사슬을 갖는 분자량이 큰 유기산으로 도핑한 PANI-CSA/DBSA 착체의 용해도 차이는 도판트의 알킬 사슬 길이가 길어질수록 무극성 부분인 알킬 사슬이 길어짐으로써 PANI 사슬과 용매간의 충분한 계면활성제의 역할을 하게 되어 용해도가 증가되었다고 판단된다. 다른 한편으로는 배위구조에 따른 고분자 사슬의 자유부피의 차이로 인하여 용해도의 차이가 생겼다고 판단된다. 즉, 도판트의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 PANI 사슬의 자유부피가 커지게 되고 자유부피의 증가에 의해 m-크레졸의 용매화 능력이 높아져서 PANI의 가공성이 증가된다고 생각된다. PANI-CSA/DBSA 착체는 염산과 같은 적은 분자로 도핑시켰을 때보다도 열적으로 안정한 특성을 지니며 가공성이 증대됨으로써 전도성 복합체의 제조시 상용성이 향상되어 전기전도도 증가의 결과를 제공한다[20-23].

1994년 Macdiarmid 등은[24] 도핑된 PANI의 전기전도도가 사용된 용매에 의해 증가되는 현상을 용매와 도판트 사이의 작용에 따른 것으로 예상하고, 체계적인 연구를 통하여 용매의 변화에 따라 고분자 사슬의 형태가 결정되며, 이에 따라 용해도, 분자구조, 전하의 이동도가 영향을 받는다는 2차 도핑의 개념으로 설명하였다. 이러한 결과는 전도성 고분자에서 용해도는 고분자의 사슬구조 뿐 만 아니라 도판트와 용매간의 상호작용에 따라 영향을 받음을 의미한다[25-27].

본 실험은 전도성 고분자 PANI를 제조하여 DBSA, CSA와 같은 큰 분자량의 유기산으로 도핑시키고 폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 함께 PANI의 농도를 다르게 하여 전기방사 용액을 제조한 후, PANI의 농도에 따른 PEO 혼합 용액을 전기방사하여 섬유를 만들고 DBSA와 CSA로 도핑된 PANI의 함량 변화에 따른 열적 및 전기적 성질을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용된 아닐린, dodecylbenzenesulfonic acid, PEO 그리고 camphor sulfonic acid 등은 Du Pont사에서 구입하였으며, PANI는 아닐린의 산화제인 ammonium persulfate (APS)를 사용하여 제조하였다. PANI-섬유를 제조하기 위한 전기방사 장치는 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 유기산으로 도핑된 폴리아닐린 제조

PANI는 0.06 M 아닐린 5 mL를 1 M HCl 300 mL에 녹인 후 항온조를 5 °C로 유지시키고 0.06 M APS 100 mL를 천천히 도핑하였다. 24 h 동안 교반하면서 제조된 PANI 용액을 DBSA와 CSA로 도핑한 후, 여과하여 건조시켜 얻었다.

2.3. 전기방사를 이용한 PANI-섬유 제조

클로로포름 10 mL에 PEO 0.5 g을 녹이고 CSA와 DBSA로 도핑된

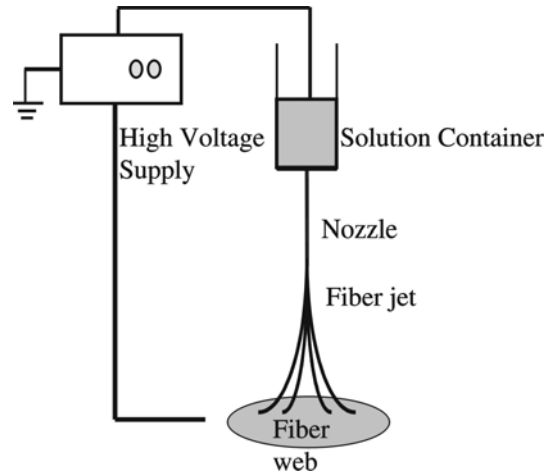


Figure 1. Electrospinning device.

PANI의 함량을 0, 9, 17, 30 그리고 100%로 하여 첨가한 후 30 min 동안 고르게 분산시킨 다음, 인가전압은 5 mV로 조절하고, 노즐과 Al target mat 간의 거리는 25 cm로 유지하면서 Figure 1과 같은 전기방사 장치를 이용하여 PANI-섬유를 얻었다.

2.4. 열분석 실험

PANI의 함량이 9, 17, 30, 100%인 CSA와 DBSA로 도핑된 PANI-섬유와 PEO의 열안정성에 대해 알아보기 위해 열중량 분석기(TGA: du Pont, TGA-2950)를 사용하여 열분해온도(initial decomposition temperature; IDT), 적분 열분해온도(integral procedural decomposition temperature; IPDT), 그리고 열안정성 지수($A^* \cdot K^*$) 등에 대해 상온에서 800 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 N₂ 분위기 하에서 분석하였다[28,29].

2.5. 전기 전도도와 순환전류전압 곡선(Cyclic Voltammetry; CV 측정)

CSA와 DBSA로 도핑된 PANI의 함량에 따른 PANI-섬유의 전도도는 일반적인 4-탐침법을 사용하여 미세한 전류인가에 의해 전위차를 측정하여 Ohm's Law를 통하여 전기저항을 계산하고, 이를 통해 전기전도도를 계산하였다.

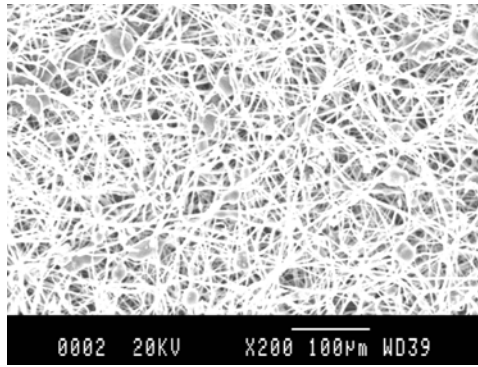
PEO/PANI blend의 순환전류전압 곡선(CV)을 측정하기 위해 전지화학 측정 장치로 Autolab with PGSTAT 30 (Eco Chemie B.V.; Netherlands)를 사용하였다. 작업전극은 글래시카본 전극에 카본 페이스트를 이용하여 방사된 섬유의 일정량을 부착시켜 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl를 사용하였고, 상대전극은 Pt mesh를 사용하였다. 측정 전해질은 0.5 M H₂SO₄ 수용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

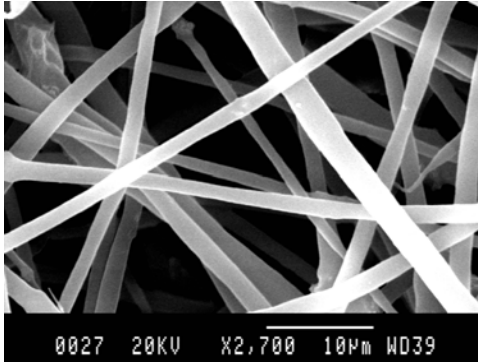
3.1. PANI-섬유의 표면 및 구조적 특성

Figure 2는 CSA와 DBSA로 도핑된 PANI-섬유의 SEM 사진을 200 배, 2700배로 나타낸 것이다. 전기방사기에 의해 PANI/PEO 용액이 평균직경이 1.5 μm의 섬유가 웹 형태의 섬유로 결정이 형성된 것을 관찰할 수 있다.

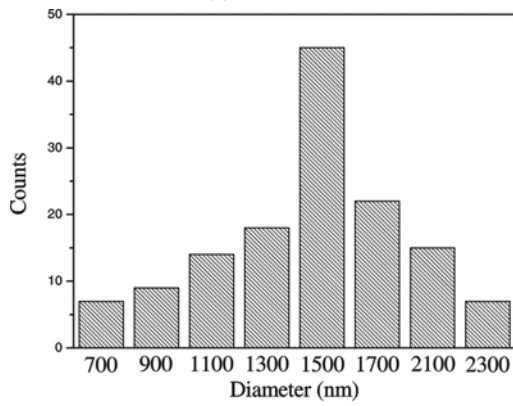
Figure 3은 PANI를 CSA와 DBSA로 도핑한 PANI-섬유와 PEO의 표면 관능기를 나타낸 FT-IR 분석 결과이다. PANI-CSA와 PANI-



(a) × 200



(b) × 2700

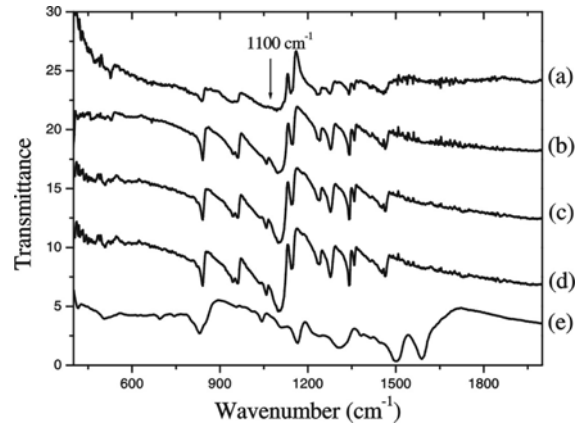


(c)

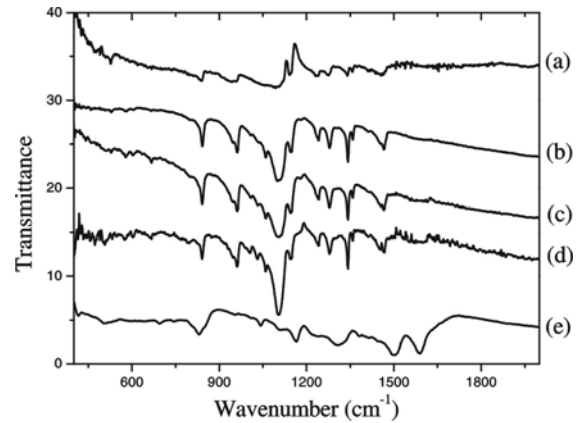
Figure 2. SEM micrographs and diameter distribution of electrospun PANI/PEO fibers; (a) ×200, (b) ×2700, and (c) diameter distribution.

DBSA 9, 17, 30%는 1100 cm⁻¹ 전후에서 완만한 도핑 밴드가 관찰되었으며, 이는 함량이 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하였다. 또한, PANI/ CSA-0%와 PANI/DBSA-0%를 비교하였을 때 도핑된 후 도핑 레벨이 향상된 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 PANI의 함량이 100%인 경우에는 1497 cm⁻¹과 1578 cm⁻¹ 부근에서 PANI의 전형적인 피크를 관찰할 수 있었다.

Figure 4는 CSA와 DBSA로 도핑된 PANI-섬유의 XRD 패턴을 나타낸 것으로서 전형적인 PANI의 피크를 확인할 수 있었으며, 결정성의 측정 결과 PANI의 함량이 증가함에 따라서 10.7, 10.9, 16.3%로 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결정성의 증가는 PANI의 주사슬의 선형 배열방향에 영향을 주어 PANI의 전기전도도 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Figure 3. FT-IR spectra of PANI-CSA/PEO and PANI-DBSA/PEO with PANI-CSA and PANI-DBSA weight percent of (a) 0%, (b) 9%, (c) 17%, (d) 30%, and (e) 100%.

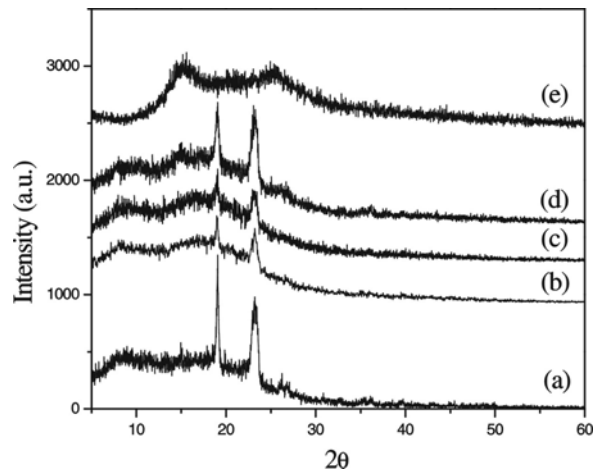
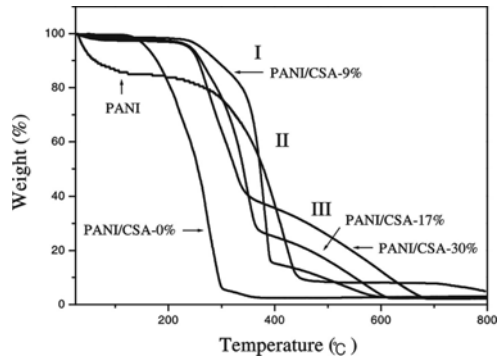


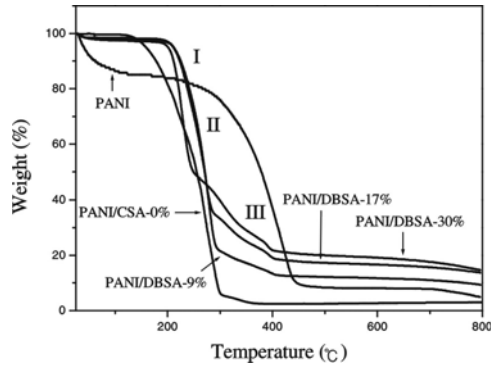
Figure 4. XRD patterns of PANI-CSA/PEO with PANI-CSA weight percent of (a) 0%, (b) 9%, (c) 17%, (d) 30%, and (e) 100%.

3.2. PANI-섬유의 열적 특성

Figure 5에 PANI를 CSA와 DBSA로 도핑한 PANI-섬유와 PEO를 TGA에 의한 열분해 곡선을 나타내었으며, (a)와 (b) 모두 9, 17, 30%는 I, II, III 단계 분해 반응이 일어났다. I 구간에서는 PANI에 도핑된 CSA, DBSA가 PANI로부터 분해 또는 증발되는 반응이 일어났으며,



(a)



(b)

Figure 5. TGA curves of (a) PANI-CSA/PEO and (b) PANI-DBS/PEO as a function of PANI-CSA and PANI-DBSA contents.

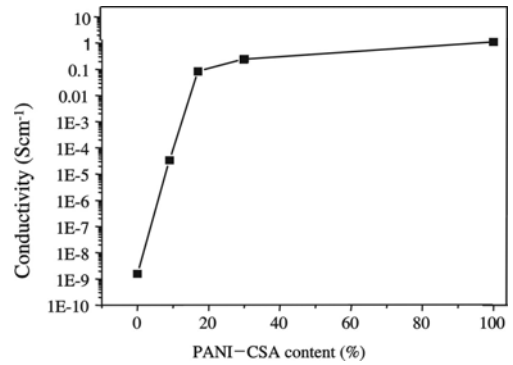
Table 1. Thermal Stabilities of PANI/CSA Blend System fr TGA

Compositions	IDT (°C)	A* · K*	IPDT (°C)
PANI/CSA-0%	155	0.3281	279.28
PANI/CSA-9%	253	0.4841	400.17
PANI/CSA-17%	248	0.4993	411.90
PANI/CSA-30%	235	0.5286	424.99
PANI/CSA-100%	37.84	0.4655	385.78

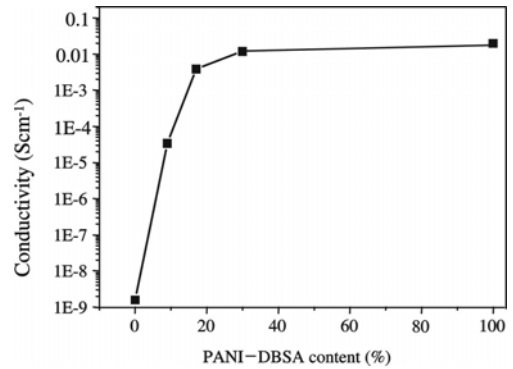
Table 2. Thermal Stabilities of PANI/DBSA Blend System fr TGA

Compositions	IDT (°C)	A* · K*	IPDT (°C)
PANI/CSA-0%	155	0.3281	279.28
PANI/CSA-9%	213	0.5041	415.68
PANI/CSA-17%	212	0.6225	507.42
PANI/CSA-30%	199	0.6500	528.44
PANI/CSA-100%	37.8	0.4655	385.78

PANI 100%는 PEO 없이 클로로포름만 함유하고 있으므로 반응이 시작되기 시작하면서부터 바로 분해가 일어나기 시작하였고, CSA, DBSA가 가장 많이 함유되어 있는 30% < 19% < 9%의 순서대로 증발, 분해 반응이 일어난 것으로 판단된다. 기울기가 급한 II 구간에서는 주로 PEO가 분해되었다고 할 수 있고, III 구간에서는 I, II 단계에서 분해되지 않은 남은 PANI가 주로 분해되었다고 할 수 있다. 열분해



(a)



(b)

Figure 6. Conductivity of PANI-CSA/PEO and PANI-DBSA/PEO as a function of PANI content.

실험 결과 잔여량은 PANI의 함량이 많은 순서대로 잔여량이 나타났다. 또한, 도판트가 CSA인 경우가 DBSA로 도핑 하였을 때 보다 분해 온도가 전반적으로 높아진 것을 확인할 수 있다. 즉, CSA로 도핑된 PANI와 PEO 블렌드가 열적 안정성이 우수하다고 판단된다.

Table 1, 2는 Figure 5로 부터 열분해 개시온도(IDT), 열안정성 지수(A* · K*) 그리고 적분 열분해 진행온도(IPDT)를 구하여 나타내었다. 이때, IPDT는 Doyle[30]에 의해 처음 제안한 방법으로 Figure 5에 근거하여 다음 식 (1)에 의해서 구하였다.

$$IPDT(°C) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

여기서, A는 잔존량과 온도를 고려한 평균화된 곡선 변적, K는 열안정성 지수, T_f는 최종 실험 온도(800 °C)이며 T_i는 초기 실험 온도(25 °C)이다.

좀 더 자세히 설명하면, K는 열안정성에 큰 영향을 주는 요인인 열분해 잔존량을 고려한 지수로서 중량 감소 곡선만이 나타내는 변적인 S₁으로 중량 감소 곡선 아래 부분의 변적인 S₁ + S₂를 나눠준 값을 나타낸다.

Table 1, 2에서 보는 바와 같이 PANI의 함량이 증가함에 따라 A* · K*, IDT 그리고 IPDT 등의 모든 열안정성 인자들 등이 PANI의 함량이 증가함에 따라 증가함을 볼 수 있다. 그러므로 PANI 보다 CSA와 DBSA와 같은 큰 분자량의 유기산으로 도핑된 PANI 착체가 열적으로 더 안정함을 알 수 있다.

Figure 5에서 알 수 있듯이 PANI를 첨가한 섬유가 이를 함유하지 않은 섬유에 비해 보다 높은 온도에서 열분해가 개시되었으며, PANI

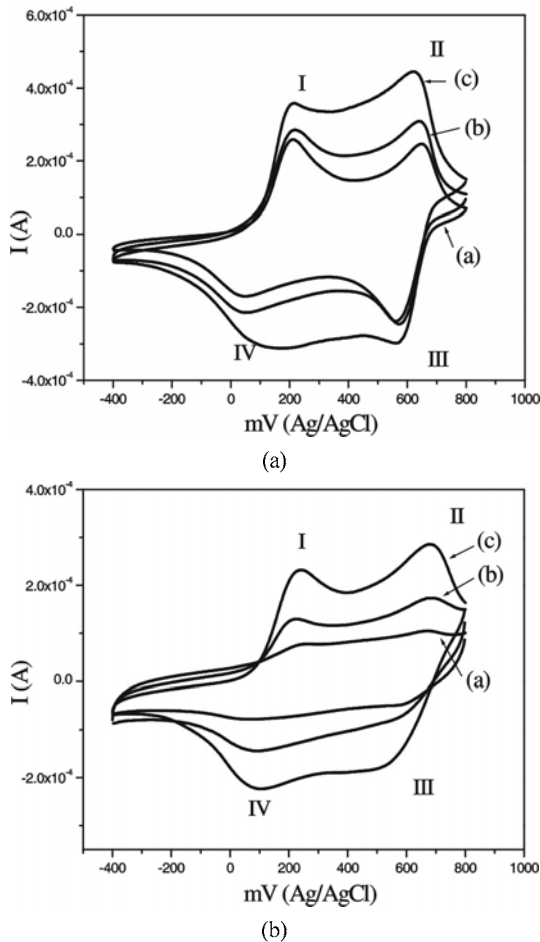


Figure 7. Cyclic voltammetry of PANI-CSA/PEO and PANI-DBSA PEO with PANI-CSA and PANI-DBSA weight percent of (a) 9% (b) 17%, and (c) 30%.

양이 증가할수록 열분해 개시온도 또한 우측으로 이동하였다. 또한 결과에서 알 수 있듯이, PANI를 함유한 섬유의 경우가 함유하지 않은 섬유에 비해 다소 단일반응 열분해 곡선, 즉 열분해 반응 메커니즘을 나타내었다.

3.3. PANI-섬유의 전기적 특성

Figure 6은 CSA와 DBSA로 도핑된 PANI-섬유의 전기전도도를 나타내었다. PANI 함량이 17%로 증가할 때 갑자기 전도도는 0.1 S/cm 으로 증가하다가 PANI의 함량이 30% 이상에서는 전기전도도가 거의 포화상태에 도달함을 볼 수 있다. PANI의 함량이 30%일 때 PEO/PANI-CSA의 경우 $2.4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 이고, PEO/PANI-DBSA의 경우에는 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 이다. 따라서, CSA를 도판트로 사용한 경우가 DBSA를 사용한 조건에서 보다 전기전도도가 다소 높음을 알 수 있다. PANI의 함량이 17%~30% 일 때 PANI가 망상구조를 잘 형성하여 분자간의 캐리어 이동이 원활해져서 최적최소에 의한 전도도를 나타낸 것이라고 생각된다[31]. 뿐만 아니라 자유로이 배열되었던 PANI 사슬들이 농도가 짙어지면서 인위적으로 가해진 일정전류에 의해 좀 더 규칙적인 배향성을 형성하여 PANI 사슬들간에 일정한 배열이 구성되면서 전도도에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

이와 같이 전기전도도의 증가는 큰 부피를 갖는 CSA와 긴 알킬 사슬을 갖는 DBSA에 의해 전도성 고분자가 도핑되면서 PANI의 인력

이 감소하여 두 상간의 상용성이 증대되어 전기전도도가 향상된 것이라고 판단된다. DBSA와 같이 긴 사슬을 갖는 도판트는 계면활성제 역할을 하여 높은 용해도를 갖게 하고 고분자간의 상분리 현상을 감소시켜 전기전도도를 향상시키는데 많은 기여를 하게 된다. 이는 PANI를 DBSA로 도핑시켰을 때 PANI에 도핑된 DBSA의 알킬 사슬이 길어서 PANI 주사슬이 코일의 형태로 변하게 된다. 결과적으로 고분자 사슬간의 인력의 감소로 용매에 대한 용해성이 향상되고 전기전도도 또한 향상된 것이라고 판단된다[22].

Figure 7은 PANI-섬유의 순환전류전압 곡선(CV)을 나타낸 그래프이다. CSA와 DBSA로 전도성을 부여시킨 PANI 착체의 전기화학적 검토를 위해 CV를 사용하여 산화-환원 전위를 조사하였다. 시작 전위는 -400 mV 이며, PANI 착체의 산화 전위는 대략 220 mV 피크 (I)와 620 mV 피크 (II) 전후에 나타났으며, 환원전위는 50 mV 피크 (III)와 580 mV 피크 (IV)에서 나타났다. 이는 도핑된 PANI 자체의 전형적인 CV 곡선과 거의 유사하므로 블렌드를 제조하여도 PANI의 전기화학 반응이 유사하게 발생함을 알 수 있다. 또한, (a)와 (b)를 비교했을 때 착체의 함량이 많아질수록 피크의 전류밀도가 크고, 피크가 보다 명확해지는 현상으로 전기화학 특성이 우수함을 알 수 있으며, PANI/CSA가 PANI/DBSA 보다 전기전도도가 같은 함량에서 약간 높은 결과로 이러한 차이를 설명해준다.

4. 결 론

본 연구에서는 전도성 고분자 PANI에 긴 알킬 사슬을 갖는 DBSA 또는 큰 분자량의 CSA와 같은 유기산으로 도핑한 PANI 착체를 PEO와 블렌딩하여 PANI의 함량이 0, 9, 17, 30 그리고 100%인 PANI/PEO 전기방사 용액을 제조한 후 얻어진 PANI-섬유의 열적 및 전기적 특성에 대하여 고찰하였다.

PANI가 CSA 또는 DBSA로 도핑되면서 PANI/PEO-섬유는 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이, PANI 함량 증가에 따라 결정성이 증가하였으며 이는 PANI/PEO-섬유의 배열 방향이 일정한 방향으로 재배열된 것으로서 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 판단되며, FT-IR 분석 결과, PANI/CSA-0%와 PANI/DBSA-0%가 도핑된 다른 것들과 비교했을 때 1100 cm^{-1} 전후에서 완만한 도핑 밴드가 나타났으며 PANI-CSA와 PANI-DBSA의 함량이 증가할수록 피크가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 또한 PANI의 함량이 증가함에 따라 IDT는 감소하지만 IPDT, $A^* \cdot K^*$ 의 열안정성 인자들이 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 도핑 후 PANI 착체 함량이 증가함에 따라 전기전도도와 열적 안정성이 향상된 것으로 판단할 수 있다.

CSA와 DBSA로 도핑된 PANI의 전기전도도는 PANI의 함량이 30%가 되었을 때 가장 좋은 전도성을 나타내지만, PANI의 함량이 30% 이상이 되면 전도도에 큰 영향을 미치지 못하는 것을 알 수 있다. 그러므로 가장 이상적인 PANI의 함량이 17%~30%임을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Commun.*, **19**, 578 (1977).
2. S. Y. Oh, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **32**, 245 (1989)
3. P. M. Grant and I. P. Batra, *Synth. Met.*, **1**, 193 (1980).
4. K. Keiji Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, and G. B. Kwak, *Synth. Met.*, **1**, 329 (1980).
5. K. Kaneto, K. Yoshino, and Y. Inuishi, *Solid State Commun.*, **46**

- 389 (1983).
6. J. Wang, C. O. Too, D. Zhou, and G. G. Wallace., *J. Power Sources*, **140**, 162 (2005).
 7. S. Letaief, P. Aranda, and E. Hitzky, *Appl. Clay Sci.*, **28**, 183 (2005)
 8. J. Wagner, J. Pielichowski, A. Hinsch, K. Pielichowski, D. Bogdał, M. Pajda, S. S. Kurek, and A. Burezyk, *Synth. Met.*, **146**, 159 (2004)
 9. H. P. Singh and S. S. Sekhon, *Electrochim. Acta.*, **50**, 618 (2004).
 10. H. Nakano, Y. Tachibana, and S. Kuwabata, *Electrochim. Acta.*, **50**, 745 (2004).
 11. L. H. Dao, M. Leclerc, J. Guay, and J. W. Chevalier, *Synth. Met.*, **29**, 377 (1989).
 12. A. R. Hopkins, R. A. Lipeles, and W. H. Kao, *Thin Solid Films*, **447**, 474 (2004).
 13. A. Drelinkiewicz, J. Stejskal, A. Waksmundzka, and J. W. Sobczak, *Synth. Met.*, **140**, 233 (2004).
 14. C. P. Chwang, C. D. Liu, S. W. Huang, D. Y. Chao, and S. N. Lee, *Synth. Met.*, **142**, 272 (2004).
 15. S. Y. Oh, B. K. Oh, J. W. Choi, H. S. Kim, H. W. Rhee, and W. H. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 172 (1997).
 16. E. M. Genies and C. Tsintavis, *J. Appl. Electrochem.*, **195**, 109 (1985).
 17. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Trevedi, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 447 (1992).
 18. J. E. Park, S. G. Park, A. Koukitu, O. Hatozaki, and N. Oyama, *Synth. Met.*, **140**, 121 (2004).
 19. J. H. Hong and K. S. Jang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 329 (2004).
 20. J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li, W. Mao, and Q. Wu, *Synth. Met.*, **145**, 191 (2004).
 21. N. Ballav, *J. Mater. Sci. Lett.*, **58**, 3257 (2004).
 22. L. Shi, Y. Xiao, and I. Willner, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 1057 (2004).
 23. J. H. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 417 (2004).
 24. A. G. Macdiarmid and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1994)
 25. J. Prokes and J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 187 (2004).
 26. P. S. Smertenko, O. P. Dimitriev, S. Schrader, and L. Brehmer, *Synth. Met.*, **146**, 187 (2004).
 27. L. Zhang and S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 189 (2004).
 28. S. J. Park, F. L. Jin, and J. R. Lee, *Mater. Sci. Eng. A*, **374**, 109 (2004).
 29. S. J. Park, H. Y. Lee, M. J. Han, and S. K. Hong, *J. Colloid Interface Sci.*, **270**, 288 (2004).
 30. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
 31. K. S. Yu, M. S. Lee, J. H. Kim, K. S. Yang, W. J. Lee, *Appl. Chem.*, **5**, 28 (2001).