

아세토니트릴/TBADS 용액에서의 폴리피롤의 전기중합

민 경 선 · 김 재 경 · 이 희 우* · 김 정 업

한국과학기술연구원 고분자기능재료연구실 · *서강대학교 화학공학과

(1993년 3월 9일 접수)

Electrochemical Polymerization of Pyrrole in Acetonitrile/TBADS Solution

K. S. Min, J. K. Kim, H. W. Rhee* and C. Y. Kim

Polymer Materials Lab.

Korea Institute of Science and Technology P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Chem. Eng. Dept., Sogang Univ., 1 Shinsoo-Dong, Mapo-Ku, Seoul 121-742, Korea

(Received March 9, 1993)

요 약 : 긴 지방족기가 있는 계면활성제로서 유기용매에 용해되는 새로운 전해질인 테트라부틸암모늄 도데실설페이트(TBADS)를 합성하였으며, 이를 전해질로 사용하여 아세토니트릴(AN) 용매에서 전기중합한 폴리피롤 필름은 전기전도도가 110 S/cm이며, 전기화학적 가역성도 우수하여 순환전류 전위곡선에서 산화와 환원피크의 차가 110 mV밖에 되지 않았다. 인장강도가 6.08 kg/mm² 이고 신률이 11.2%가 되어 무기음이온을 도판트로 사용하였을 때보다 훨씬 우수한 기계적 강도를 나타내었다. 또한 수용액하에서 도데실설페이트를 도판트로 했을 때의 폴리피롤 필름보다 우수한 전기특성 필름을 얻었다.

Abstract : A new electrolyte, tetrabutylammonium dodecylsulfate(TBADS), which is a surfactant with a long aliphatic chain and is soluble in an organic solvent, is synthesized. A polypyrrole film on platinum electrode is formed electrochemically in acetonitrile using TBADS as an electrolyte and shows electrical conductivity of 110 S/cm. The electrically conducting polymer reveals a good electrochemical reversibility in cyclic voltammetry and the peak difference in a redox cycle is mere 100 mV. The polymer shows tensile strength of 6.08 kg/mm² and elongation of 11.2%, which values exceed those of the polymer formed with an inorganic ion as the dopant. The polypyrrole film formed in the organic system has better electrical and electrochemical properties than a film formed in an aqueous system with the same dopant.

서 론

고분자 물질은 공업재료나 기계부품재료로서 금속이나 세라믹재료를 대체하고 있으며 전기절연성이

뛰어나 전자제품의 절연재료로서 널리 이용되고 있다. 그러나 폴리아세틸렌을 도핑하면 이 고분자의 전기전도성이 금속과 비슷해 진다는 사실이 밝혀진 후¹ 가볍고 생산이 쉬우며 분자설계가 가능한 전기

위곡선을 얻었다.

기 기. 합성된 전해질인 TBADS의 화학적 구조를 확인하기 위하여 FTIR(Bomem DA3)과 H-NMR(Bruker Model AM-200, 200 MHz)을 사용하였으며, Perkin Elmer사의 원소분석기(240 DS)를 이용하여 원소분석을 행하였다. 그리고 유기용매인 AN에서 TBADS를 전해질로 사용하여 전기중합한 폴리피롤의 기계적 강도는 인장시험기(Instron Model 1120)를 사용하여 측정하였으며 측정시료의 길이 및 폭은 각각 30 mm와 3 mm이었으며 인장속도는 5 mm/min로 고정하였다. 중합된 필름의 전기전도도는 Hewlett Packard사의 3466A 계수형 멀티메타(digital multimeter)와 Yokogawa Electric Work사의 직류전류전압기(DC voltage current standard, Type 2553)를 사용하여 4 탐침법으로 측정하였다. 기계적강도 및 전기전도도 측정시 오차를 줄이기 위하여 한 시료당 5회씩 측정하여 산술평균을 취하였다.

순환전류전위곡선을 얻기위해 사용한 합수발생기는 Hokudo Denko HB 104이며 일정전위기는 Hokudo Denko HA 301이었다.

주사전자현미경(SEM, Hitachi 2500C)을 사용하여 전해질에 따른 중합필름의 단면형태 (morphology)를 관찰하였으며 또한 필름의 두께도 측정하였다.

결과 및 고찰

TBADS의 합성 및 구조확인. 프로필렌카보네이트 또는 AN과 같은 유기용매에 잘 녹는 TBADS 전해질은 식 (1)에서 나타난 반응과 같이 수용액하에서 TBAC와 NaDS를 반응시키면 쉽게 얻어진다.

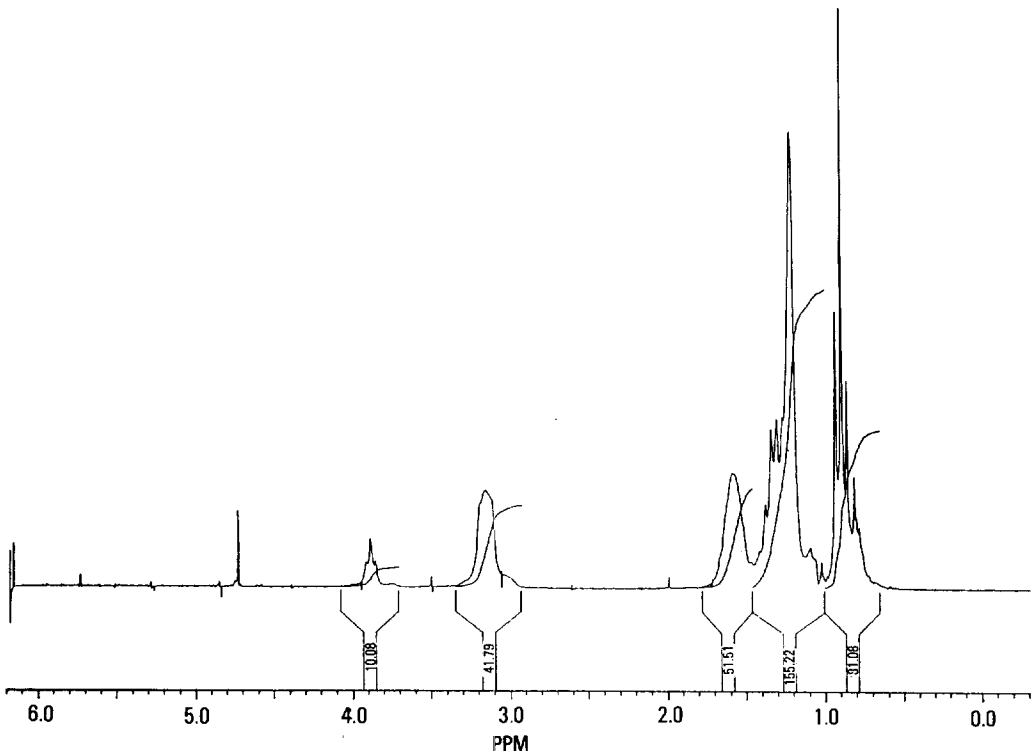
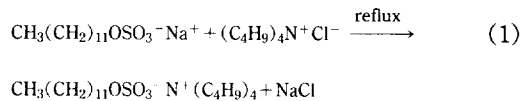


Fig. 1. H-NMR spectrum of synthesized TBADS.

이때 NaDS와 TBAC의 몰비를 1:1로 하여 반응시키면 우유빛의 반응생성물이 얻어지는데 40~60°C에서는 상분리가 일어나나 40°C이하에서는 상분리가 일어나지 않는 특이한 현상을 나타내었다. TBADS의 수율은 65%였으며 실온에서 점성이 높은 기름상태로 얻어졌다.

합성된 TBADS의 H-NMR, FTIR 스펙트럼을 Fig. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1의 NMR 스펙트럼에서 $\delta=3.8\sim3.9$ ppm에서 도데실설페이트의 산소 옆 $-\text{CH}_2-$ 수소가 삼중선으로, 3.1~3.2 ppm에서 4급암모니움의 질소 옆 $-\text{CH}_2-$ 수소가 삼중선으로, 그외의 수소들이 0.7~1.6 ppm 사이에서 다중선으로 나타나고 있으며 이들의 면적비는 10.08:41.78:278.81로서 이론치 2:8:51과 일치하였다. Fig. 2의 FTIR 스펙트럼에서는 $1,335\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,175\text{ cm}^{-1}$ 에서 SO_2 스트레칭 밴드가, $900\sim1,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 4급 암모니움의 특성피크를 보여주었다. 또한 원소분석 결과 C:H:N:S의 무게비(%)가 66.3:12.5:2.7:6.3으로 이론치인 66.3:12.1:2.7:6.3과 일치하였으며 위의 세 결과로 부터 TBADS가 합성되었음을 확인하였다.

폴리피롤의 전기화학적 특성. Fig. 3(a)는 폴리피롤필름이 중합될 때의 전기화학적 특성으로서 0.1 M의 TBADS와 0.01 M의 피롤 단량체를 포함한 AN 전해조에서 50 mV/s의 주사 속도로 -0.5 V에서 +0.85 V 구간 사이에서 얻은 순환전류전위 곡선이

다. 첫사이클에서 전류가 약 0.7 V에서 급격히 증가하는 것은 피롤 단량체의 산화에 기인하며 순환사이클이 증가함에 따라 단량체의 산화피크도 커지고 있다. 단량체 산화에 의해 생성된 폴리피롤은 음전위 방향의 환원과정에서는 -0.27 V에서 고분자의 환원 피크가 나타나며, 양의 방향의 산화과정에서는 -0.21 V에서 고분자의 산화 피크가 관찰 된다. 또한 산화, 환원전위차가 60 mV밖에 되지 않고 피크가 날카로우며 좋은 대칭성으로 나타나는 것을 보면 다른 전해질로 합성한 필름에 비해 전기화학적 가역성이

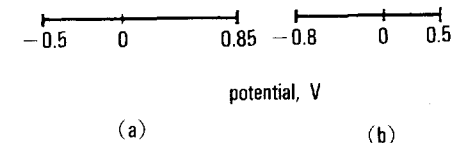
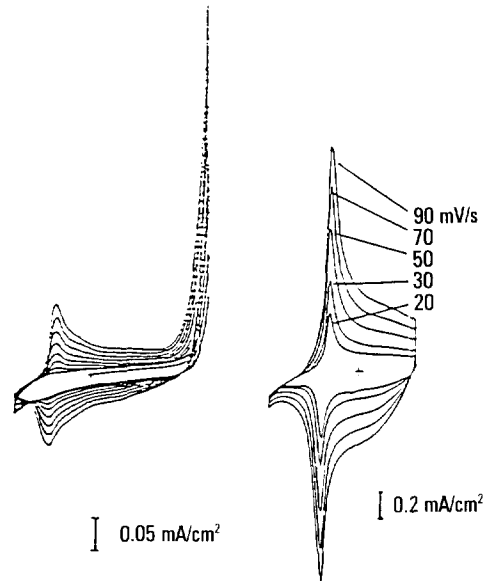


Fig. 3. (a) Cyclic voltammograms of polypyrrole during cycling polymerization at a scan rate of 50 mV/sec and (b) scan rate dependency of cyclic voltammograms of polypyrrole formed galvanostatically in TBADS/AN solution.

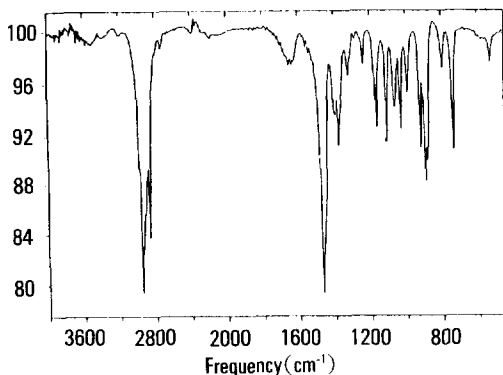


Fig. 2. FTIR spectrum of synthesized TBADS.

훨씬 우수한 것을 알 수 있다. 산화상태의 폴리피롤이 검은색을 나타내다가 환원상태가 되면 노란색으로 선명하게 변화하는 전자변색(electrochromic) 현상도 관찰되었다. 또한 Fig. 3(b)에는 순환전류전위 곡선의 주사속도 의존성을 나타낸 것으로 이때는 폴리피롤 필름을 일정한 전류(5 mA/cm^2) 하에서 백금 표면위에서 얻었다. 중합된 필름은 AN용매로 세척하여 피롤 단량체와 전해질을 제거한 후 TBADS/AN용액하에서 표준전극에 대하여 -0.8 V 에서 처음 10초간 환원시킨후 -0.8 V 와 0.5 V 사이에서 20, 30, 50, 70, 90 mV/s 의 주사속도로 순환시켰다. Fig. 3(a)에서와 같이 산화환원피크는 날카롭고 대칭이며 주사속도가 변하여도 피크전위가 일정한 것으로 보아 가역성이 뛰어난 것을 확인할 수 있으며 피크전류는 주사속도에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 Table 1에서 비교한 바와같이 피크전위는 순환중합할 때와 달리 음의 방향으로 이동이 된 것을 알 수 있으며 이는 폴리피롤의 두께가 0.23 mm 으로 필름자체의 저항이 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

폴리피롤의 물성. TBADS/AN의 용액내에서 양극의 백금위에 중합된 폴리피롤을 상처없이 필름상태로 분리하여 원소분석한 결과 질소와 황의 비가 $11.40 : 8.14$ 로 피롤 단량체 약 3.2개당 1개의 DS 음이온이 붙어 있는 것으로 나타났으며 이는 무기도판트를 사용하였을 때의 다른 연구결과와도 잘 일치하고 있다.⁵

Fig. 4는 이 필름의 단면형태와 AN에 녹인

Table 1. Electrochemical Parameters for Polypyrrole Films

Polymerization	E_{pa} , mV	E_{pc} , mV	ΔE_p , mV
Cycling*	-210	-270	60
Galvanostatic**	-270	-330	110

* Medium is TBADS solution in AN(0.1M)

E_{pa} : Peak potential at anode

E_{pc} : Peak potential at cathode

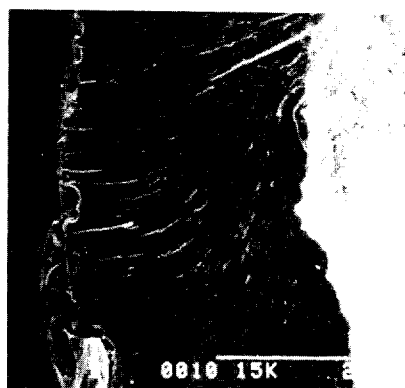
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

* PPy formed cyclicvoltammetrically in the solution system with pyrrole-TBADS composition of 0.01M-0.1M in AN.

** PPy formed galvanostatically in the solution system with pyrrole-TBADS composition of 0.36M-0.036M in AN.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of polypyrrole films prepared in acetonitrile containing (a) TBADS and (b) TBAPC.

TBAPC를 전해질로 사용하여 얻은 폴리피롤 필름의 단면형태와 서로 비교한 SEM 사진이다. 폴리피롤 필름의 단면형태는 전해질에 따라 현저한 차이를 보이고 있는데 PC이온과 같은 무기음이온을 사용한 경우에는 아주 치밀한 구조를 갖는데 반하여 DS 음이온을 전해질로 사용했을 때에는 층상구조인 것을 알 수 있다. 또한 이들 필름의 밀도를 밀도구배관(density gradient column)을 이용하여 측정하면 각각 1.523 과 1.255 g/cm^3 으로서 DS 음이온을 도판트로 사용한 필름의 밀도가 낮은 것이 확인되었으며, 따라서 전기화학적 반응시 이온의 확산속도가 더 빠를 뿐만 아니라 축적 전하량도 더 클 것으로 예상된다.

폴리피롤의 기계적성질 및 전기전도도는 사용한 용매와 음이온에 따라 현저히 달라지게 되는데 DS 이온을 이용하여 AN 및 수용액하에서 각각 중합한 필름의 인장강도와 신장율 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 긴 알킬기를 갖는 설페이트 이온을 사용할 경우에는 신률이 현저히 증가하여 중합필름이 아주 유연하고 강인한 필름인 것을 알수 있으며, 이는 긴 지방족기여의한 폴리피롤이 가소화되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 DS음이온으로 수용액에서 전기중합을 할 경우에는 유기용매인 AN에서 중합한 필름에 비해서는 기계적 물성과 전기전도도가 다소 낮게 되는데 이는 수용액에서 전기중합할 경우 DS 이온의 알킬부분이 유기용매에서와는 달리 수축된 상태로 PPy 사이에 삽입되므로 AN을 용매로 사용했을 때보다 유연한 PPy 필름을 만들지 못하기 때문이라 생각된다. 무기이온을 도판트로 가진 폴리피롤은 신장율이 작고 취약하나 긴 알킬기를 가진 DS음

이온이 도판트인 경우에는 폴리피롤이 유연하면서 강하게 되며 수용액에서 보다는 유기용매에서 유연성이 더 증가한다고 판단된다. Table 2에는 여러가지 전해질/용매하에서 중합한 필름의 기계적성질과 전기전도도를 비교하였다. 일반적으로 피롤의 전기중합에 많이 사용되는 TS 및 PC 등의 음이온을 사용한 경우에는 신률이 아주 작아 쉽게 부서지는 것을 확인하였으며 TBADS/AN 용액에서 제조한 필름이 기계적, 전기적성질뿐만 아니라 전기화학적 가역성도 훨씬 우수한 것을 알 수 있다.

결 론

긴 알킬기를 가지며 유기용매에 녹는 새로운 전해질인 TBADS를 합성하였으며 이를 전해질로 사용하여 AN 유기용매하에서 전기중합한 폴리피롤은 밀도가 무기이온을 도판트로 사용했을 때보다 낮고 또한 신률과 인장강도는 높았으며 다루기 쉬운 필름을 얻을 수 있었다. 또한 전기전도도가 110 S/cm로서 폴리피롤로서는 아주 높은 전기전도도를 나타내었다. 전기화학적 가역성도 뛰어 나서 산화와 환원피크전위의 차가 110 mV 밖에 되지 않았다. 특히 수용액이 아닌 유기용매속에서 가역성이 높은 전기화학적 산화환원반응을 일으킨다는 것은 산화성이 큰 리튬(Li)을 음극으로 사용할 수 있는 장점이 있다. NaDS를 전해질로 하여 수용액에서 전기화학적으로 중합한 폴리피롤보다도 TBADS를 AN에 용해시켜 얻은 폴리피롤이 우수한 산화환원 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979).
2. J. C. Scott, P. Pflunger, M. Krounbi and G. B. Street, *Phys. Rev. B*, **28**, 2140 (1983).
3. K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L157 (1983).
4. K. Yoshino and K. Kaneto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,

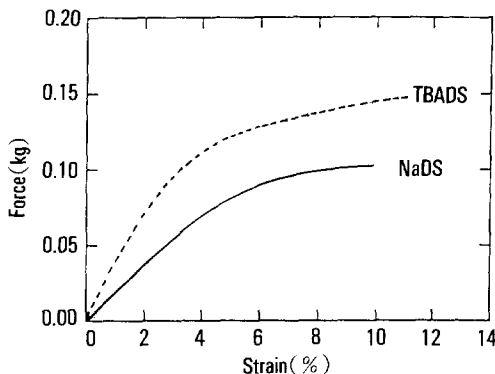


Fig. 5. Stress-strain curves of PPy films polymerized in different solutions.

Table 2. Mechanical Properties and Conductivities of Polypyrrole Films Polymerized in Different Electrolyte/Solvent Systems

Electrolyte solution	Stress (kg/mm ²)	Strain (%)	Conductivity (S/cm)
TBADS/AN	6.08	11.2	110
NaDS/water	4.33	10.1	95
TEAPC/AN	1.93	1.60	80
NaTS/water	0.81	0.99	39

- 121, 247 (1985).
5. T. A. Skotheim Ed., Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, N. Y. (1986).
 6. R. J. Noak, W. Kitner, H. B. Mark, Jr. and A. G. MacDiarmid, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 232 (1978).
 7. A. F. Diaz and K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
 8. T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu and K. Honda, *Synth. Met.*, **18**, 747 (1987).
 9. W. Wernet, M. Monkenbusch and G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 193 (1985).