

전기화학적 중합에 의한 Polypyrrole의 Morphology

김 재 경 · 김 진 사* · 홍 성 일* · 김 정 엽

한국과학기술원 고분자재료연구실 · *서울대학교 공과대학 섬유공학과
(1988년 5월 3일 접수)

Morphology of Electrochemically Polymerized Polypyrrole

J. K. Kim, J. S. Kim*, S. I. Hong*, and C. Y. Kim

Polymer Materials Lab., KAIST, P. O. BOX 131 Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea

**Fibers and Textile Dept., Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea*

(Received May 3, 1988)

요 약 : 여러가지 전해질을 사용하여 폴리피롤을 중합하였다. 용액을 향한 폴리피롤 필름의 표면 morphology는 사용한 전해질에 상관없이 구형들의 집합체로 나타나 있다. 그러나 백금 전극면에 접했던 폴리피롤 필름표면의 morphology는 사용한 전극에 따라 크게 다르다. 즉 유기분자쇄에 연결된 음이온을 사용하면 그 표면은 백금 전극면의 음각을 나타내지만 무기음이온을 사용하면 그 표면은 다공성의 표면을 얻게된다. 전기화학적 중합에 의해 얻어진 폴리피롤 필름은 용출하거나 전기적으로 환원했을때 표면 morphology가 전혀 변하지 않는다. 백금 전극에 폴리염화비닐을 입힌 후 피롤을 중합하면 초기에는 폴리피롤이 폴리염화비닐 필름 속에서 자라며 중합시간이 길어지면 폴리염화비닐 필름을 뚫고 계속해서 용액쪽으로 자라난다.

Abstract : Pyrrole was polymerized electrochemically using various electrolytes. The morphology of the polypyrrole film surfaces in contact with the solution always shows aggregation of spheres regardless of the electrolyte used. However, the morphology of the surface in contact with the Pt electrode shows difference depending on the electrolytes used. The electrode side of the polymer formed with sodium lauryl sulfate as the electrolyte is completely flat while that formed with tetra-n-butyl ammonium perchlorate or tetra-n-butyl ammonium tetra fluoroborate as the electrolyte has many pits. Chemical soaking of the polypyrrole in THF or electrochemical reduction of it causes no change in the morphology. Polypyrrole may be imbedded partially in polyvinyl chloride which covered the Pt electrode only in the early stage of polymerization but a prolonged polymerization seems to tear out the polyvinyl chloride film.

Polyacetylene(PA)에 I_2 를 도핑시키면 전기전도성이 $10^2 S/cm$ 가 된다는 보고가 있는 뒤¹ 다시 그 전도성이 $10^5 S/cm$ 까지 향상시킬 수 있다는 발표가 있었다.² 또한 PA의 단점인 안정성을 향상시키기 위해 그동안 많은 노력을 해오고 있다.^{3,4}

Polypyrrole(PPY)은 전기화학적⁵ 또는 화학적으로⁶ 쉽게 필름상으로 얻을 수 있으며 공기중에서의 충전-방전 처리에서도 높은 안정성을 보이고 있다. 그러나 PA에 비해 전기전도도가 10^3 배 이상 낮기 때문에 전기전도도 향상에 대한 연

구가 더욱 필요하다.

본 연구에서는 PPY가 생성되는 과정의 morphology를 관찰하여 필름형성에 대한 지식을 파악하고 분자간의 전자기동을 원활히 하는 분자배열 상황을 관찰할 수 있는 기초를 마련하려 한다. 또한 기계적 강도를 예측할 수 있는 근거를 발견하고 충전-방전의 효율성을 morphology와 연관지을 수 있는 기초 실험을 하려한다.

시 약

사용한 pyrrole과 acetonitrile 및 THF는 1급 시약으로서 정제하지 않고 사용하였으며 tetra-n-butyl ammonium perchlorate(TBAPC), tetra-n-butyl ammonium tetra fluoroborate(TBAFB) 및 sodium lauryl sulfate(SLS)도 모두 1급시약으로 정제하지 않고 사용하였다. Polyacrylic acid(PAA)는 free radical법에 의해 실험실에서 중합하여 정제한 것이고 amphoteric latex는 styrene methacrylic acid 및 *N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate를 20 : 2 : 1의 비율로 pH 1.5에서 중합하고 정제한후 HCl을 사용하여 pH 1.5로 안정시켰다.⁷ Polyvinylchloride(PVC) 필름 제조에 사용한 수지는 한국플라스틱(주)의 중합도 1000인 것이며 이때 사용한 용제는 THF이다.

중 합

중합장치 및 중합방법은 이미 소개되었으며⁸ SLS, PAA 및 레이텍스를 전해질로 사용할 때는 acetonitrile 대신에 증류수를 용매로 사용하였다. 중합을 위해 두 전극간에 가한 전류는 10 mA 이며 이때 두 전극간에 전위 차는 전압은 대체로 약

8 V에 달한다.

전자현미경사진

전자현미경은 Hitachi Co.의 model S-510을 주로 사용하였으며 염소이온의 분포를 파악하기 위해 사용한 전자현미경은 AIS DS-130에 Phillips EDAX 9100을 부착 한 것이다. 사용한 시료의 표면은 ion sputtering 방법에 의하여 금을 도포시켰다.

결과 및 고찰

전기화학적 중합에 의한 PPY의 생성은 중합시간에 따라 morphology가 Fig. 1과 같이 변한다. 중합초기(Fig.1-a)에는 전극면에 높은 밀도로 PPY가 구형으로 커가면서 그 구형들이 서로 뭉치는 경향을 보이고 있다. 대체로 공 모양을 한 PPY의 크기는 거의 모두 비슷하지만 이들이 서로 뭉쳐 더 큰 집결체를 만드는 속도는 차이가 난다.

Fig.1-b에서는 더 크게 자란 PPY의 집결체를 볼 수 있으며 집결체간의 거리의 크기도 차이가 남을 알 수 있다. 그러나 이 집결체를 구성하는 작은 구형의 PPY의 크기는 Fig.1-a에의 것들과 크게 차이가 나지 않고 있다.

중합시간이 30분이 되면 Fig.1-c에서와 같이 PPY 집결체의 크기는 Fig.1-b 때보다 더 크며 집결체들 사이에는 깊은 골이 생긴다. 그러나 구형의 PPY크기는 여기에서도 서로 비슷하다.

Fig. 1이 제기하는 중요한 점은 구형의 PPY가 뭉쳐서 큰 집결체를 형성했을 때 PPY 분자들이

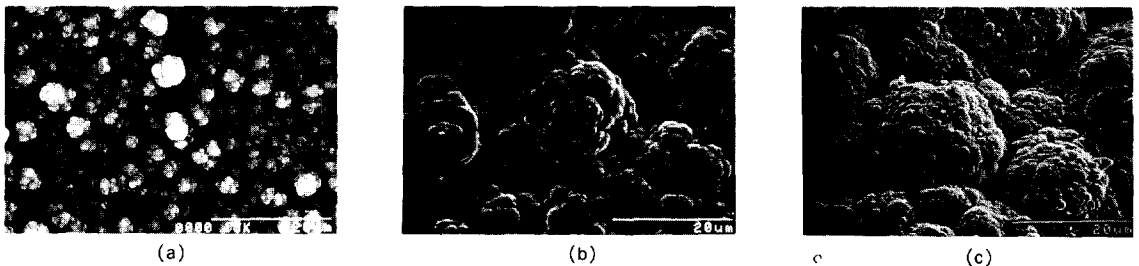


Fig. 1. Scanning electron micrographs of PPY surface in contact with the electrolyte solution of SLS after 3-minute polymerization(a) : 10- minute : (b) 30-minute (c).

공모양의 작은 덩어리 속에서 배열된 상태가 집결체 속에서의 분자배열상태와 어떤차이를 나타낼 수 있을까 하는 문제이다.

즉 구형 PPY들이 서로 집할때 한개의 PPY 분자쇄가 두 구형에 함께 존재하는지 그렇지 않으면 구형들이 서로 접촉되어 있는 상태인지에 따라 전자이동에 큰 영향을 줄 것이라 생각된다. 또한 한개의 PPY 구형 위에 새로운 PPY 구형이 생길 때 새로 생기는 구형의 PPY 분자가 이미 존재하는 PPY와 화학결합을 하는지 또는 단순한 접촉을 하는지도 전기전도성에 영향을 미칠 것이다. 만약 화학결합을 한다면 PPY 구형사이에 몇 개나 되는지 그래서 전기전도성에 주는 영향을 예측할 수 있게 될 것이다.

PPY의 전기화학적 중합에서 사용한 dopant 역할은 전기전도도 뿐만 아니라 charge-discharge 특성, PPY 필름의 기계적 성질 및 열적 성질에도 큰 영향을 미친다.^{9,10} Fig. 2에서는 사용한 dopant에 따라 PPY 필름의 morphology를 비교한 것이

다.

SLS를 전해질로 사용하여 30분간 pyrrole을 중합하여 얻은 PPY 필름은 Fig.2-a 에서와 같이 PPY의 집결체가 나타나고 있다. 이면은 Pt 전극면에 PPY가 성장할때 용액 즉 반대전극을 향한 면이다. 그러나 Fig.2-b는 PPY가 Pt 면과 접촉한 면으로서 Fig.2-a와는 그 morphology가 크게 다르다. 즉 Pt와 접촉한 면에는 구형의 PPY나 그의 집결체는 전혀 볼 수 없고 다만 사용한 Pt 전극면의 replica를 볼 수 있다.

TBAPC를 전해질로 사용하면 Fig.2-c에서와 같이 PPY의 용액면은 SLS를 사용한 Fig.2-a와 비슷하다. 그러나 Pt와의 접촉면은 Fig.2-c와 다를 뿐 만 아니라 Fig.2-b와도 다르다.

TBAFB 와 PAA를 각각 전해질로 사용하여 중합한 PPY 필름의 Pt 전극면쪽의 morphology를 Fig.3-a와 3-b에 나타내었다. Fig. 2의 결과와 중합해 보면 수용액에서 유기염이온을 dopant로 사용하여 pyrrole을 중합하면 전극면쪽은 Pt전극

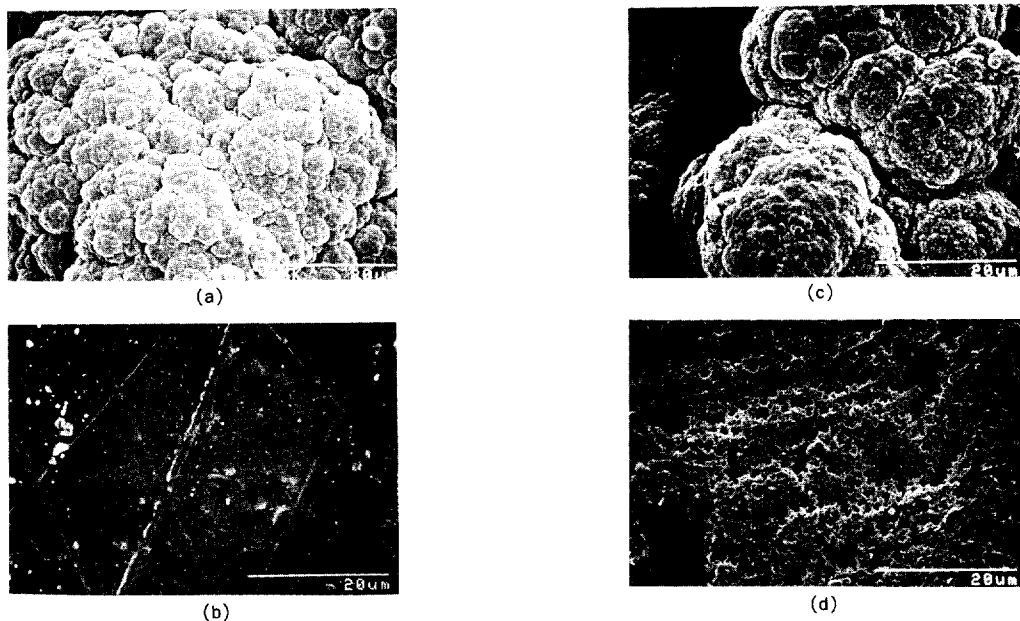


Fig. 2. Scanning electron micrographs of PPY surfaces after 30-minute polymerization in contact with the electrolyte solution of SLS(a) and in contact with the Pt electrode(b) ; in contact with the solution of TBAPC(c) and in contact with the Pt electrode(d).

의 replica를 나타내지만 acetonitrile 용매에서 무기염 이온을 dopant로 사용하면 전극면 쪽은 평탄하지 않고 기공성을 나타내고 있다. 반면에 PPY의 용액면은 dopant 종류와 용매에 관계없이 그 morphology가 같다.

Amphoteric latex를 HCl로 pH 1.5로 조절한 후 이 용액을 전해질로 사용하여 pyrrole을 중합하면 Fig. 4와 같은 결과를 얻는다. Fig. 4-a는 PPY 필름을 앞의 여러가지 방법으로 얻었을 때와 같은 것이나 Fig. 4-b는 Fig. 3-a나 3-b와 다르다. 이와같은 결과는 중합조건 즉 dopant 와 용매에 따라 Pt전극과 접한 PPY면은 morphology가 달라질 수 있음을 나타낸다.

PPY 필름은 쉽게 부서지므로 이와 같은 단점을 보완하기 위해 다른 고분자 필름과 PPY 필름의 복합체를 만들게 된다. 기계적 특성 즉 인장

강도와 유연성이 뛰어나고 동시에 전기전도도가 높은 PPY 필름을 얻기위해 PVC 필름속에 pyrrole을 중합하여 필름을 얻을 때의 morphology는 물성을 이해하는데 좋은 재료가 된다.

Fig. 5-a와 5-c는 SLS와 TBAPC 전해질을 dopant로 사용하여 얻은 PPY 필름의 용액쪽 면이며 앞에서 얻은 결과와 같은 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 5-b와 5-d는 PVC로 도막한 Pt 전극면 쪽의 PPY 필름의 morphology로서 Pt 전극면에 직접 PPY 필름을 형성시킬 때와는 크게 다르다. SLS를 전해질로 사용했을 때 Pt 전극면 쪽의 PPY 필름표면은 크고 깊은 기공을 가지고 있으며 TBAPC를 전해질로 사용하여 pyrrole을 PVC로 도막된 Pt전극에 형성시켰을 때는 SLS 때보다는 기공이 작기는 하지만 여전히 불규칙한 표면을 가지고 있다.

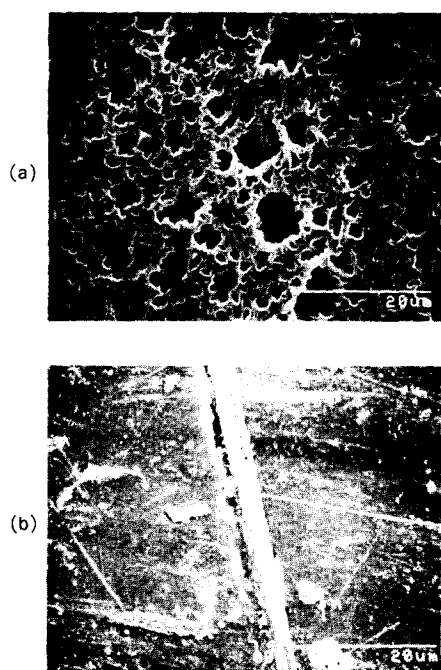


Fig. 3. Scanning electron micrographs of PPY surfaces in contact with the Pt electrode with the electrolyte solution of TBAFB(a) and PAA (b).

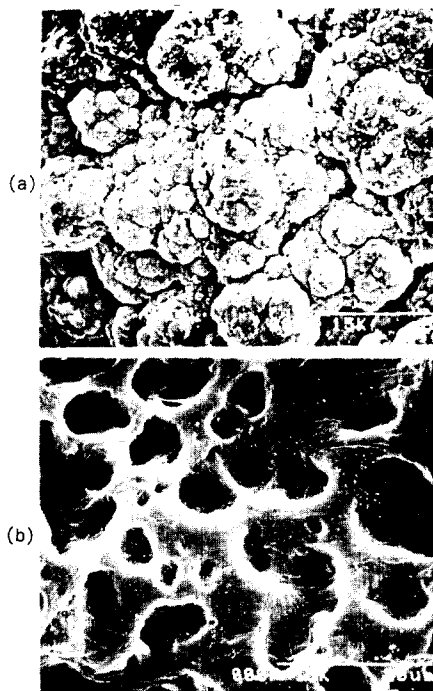


Fig. 4. Scanning electron micrographs of surfaces of PPY polymerized in the amphoteric latex. Surfaces in contact with the electrolyte(a) and the Pt electrode(b).

Fig. 6은 Pt 전극에 PVC 필름을 형성하고 난 뒤 pyrrole 을 중합하였을때 시간에 따라 Pt 전극에 생성되는 PPY의 용액면쪽 morphology 변화이다. 중합을 3분 시켰을 때 Fig. 6-a에서 보는 것 같이 독특한 PPY의 morphology는 아직 형성되고 있지는 않지만 5-15 μ m의 지름을 가진 원들이 생겨나고 있다. 훨씬 더 작은 원형의 홈들은 PVC를 Pt전극면에 도막시켰을 때 이미 생겨났던 것들이다.

10분동안 중합시키면 Fig.6-b에 보는 것과 같이 PVC 필름과 PPY집합체들이 서로 섞여 있게 된다. PPY 집합체가 PVC 필름을 불규칙하게 찢고 표면으로 나타난 모양을 하고 있다. 따라서 PVC 필름과 PPY 집합체는 이상적인 혼합상태를 이루지 못하고 있음을 알 수 있다.

30분간 pyrrole을 중합하였을 때 PPY 필름의 morphology는 Fig.6-c와 같다. PPY 집합체만 보이고 PVC 필름은 그림의 상단에 흔적만이 남아

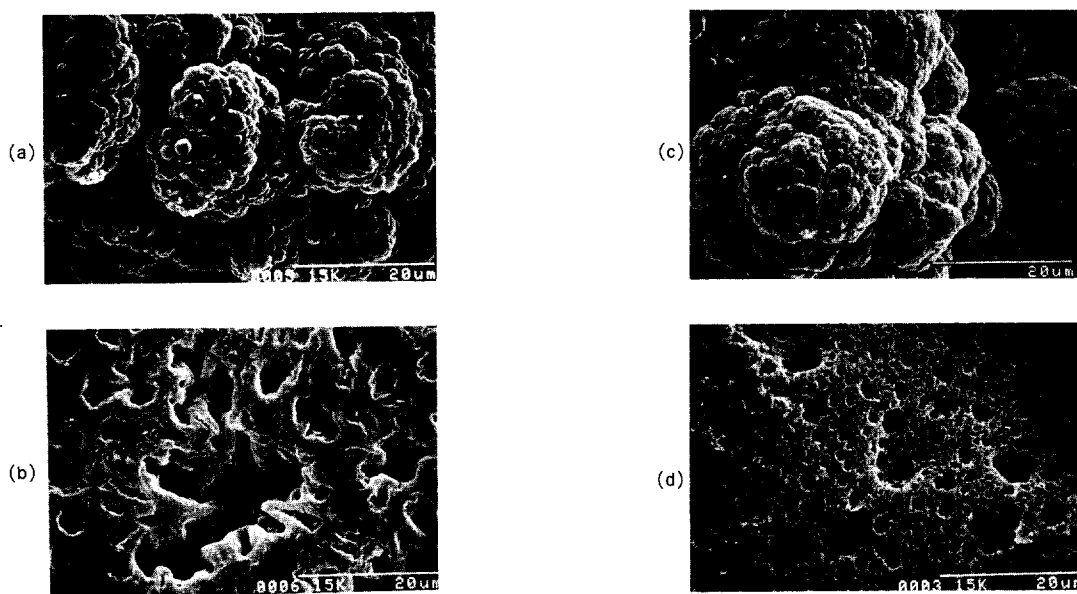


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the PPY-PVC composite surfaces in contact with the electrolyte solution of SLS(a) and in contact with the Pt electrode(b) : in contact with the solution of TBAPC (c) and in contact with the Pt electrode(d).

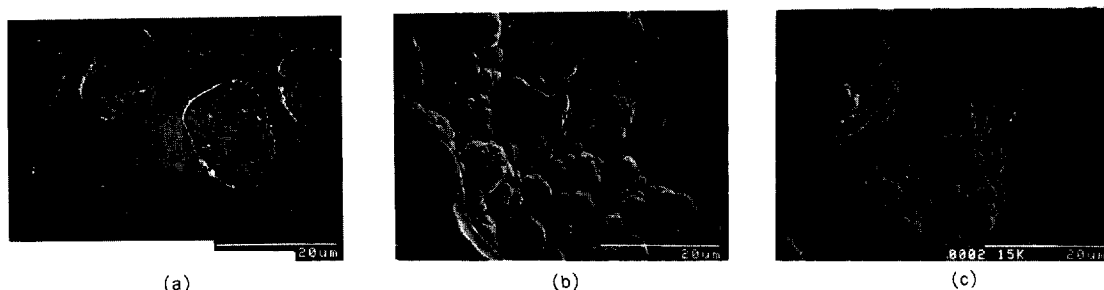


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the PPY-PVC composite surfaces in contact with the electrolyte solution of TBAPC after 3-minute polymerization(a), 10-minute(b), 30-minute(c).

있다. 이 morphology는 PVC 필름을 Pt 전극면에 입히지 않고 얻은 PPY 필름의 그것과 같음을 알 수 있다

Fig. 6의 시료를 THF 속에 넣었다가 꺼내었을 때 morphology는 Fig. 7과 같이 변한다. Fig. 7-a는 Fig. 6-a의 시료를 1.5시간 THF에 담갔다가 꺼내었을 때의 morphology이고 Fig. 7-b는 Fig. 6-b의 시료를 THF에 1.5시간 담갔다가 꺼내었을 때이다. Fig. 7-a에서는 PVC 필름이 PPY와 섞여 있으나 Fig. 7-b에서는 PVC가 거의 녹아 없어진 것으로 나타나 있다.

TBAFB를 전해질로 하여 3분간 중합시킨 시료를 1시간 THF에 넣었다가 꺼내었을 때 morphology는 Fig. 8-a와 같다. SEM을 이용하여 염소원소의 energy dispersive spectrum을 그리면 Fig. 8-b와 같다. Fig. 8-a에서 원형의 안쪽에는 염소원소가 거의없고 원형의 바깥에는 많은 염소원소가 검지되고 있음을 Fig. 8-b에서 확인할 수 있다. 원형의

바깥에 있는 작은 구형위에 Fig. 8-b에서 나타나는 것과 같이 염소원소가 존재한다는 것은 PPY와 PVC가 복합화 된 것을 뜻하며 구형 안쪽의 구형위에 염소원소가 거의 없다는 것은 PPY가 노출되어 있다는 의미이다.

이와 같은 morphology를 얻게된 것은 Pt 전극면에 도착한 PVC 일부가 pyrrole의 중합 전이 중합중에 Pt면과 분리되고 그 분리된 면에서 PPY가 Pt면에 직접 형성되었으며 분리되지 않은 면에서는 PPY가 PVC 필름속으로 확산되어 간 것으로 생각된다. 따라서 THF로 PVC를 녹여 나갔을 때 Pt전극 면에서 분리된 부분은 용출해 나갔고 경계면에서는 PPY-PVC 복합체가 벽을 형성하게 된다. Fig. 8-b의 원소 분포도는 전기전도성 분자의 충전-방전 현상을 연구하는 좋은 도구 될 수 있다.

TBAPC를 전해질로 사용하여 PVC 필름을 Pt전극위에 30분간 pyrrole을 중합하여 얻

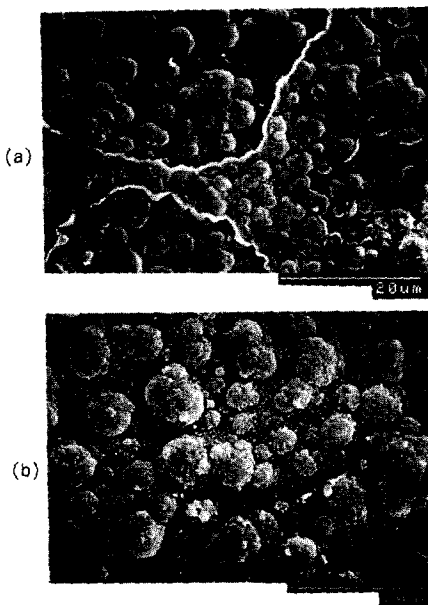


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the PPY-PVC composite surfaces of 3-minute polymerization after 1.5-hour soaking in THF (a) and the surface of 10-minute polymerization after 1.5-hour soaking in THF(b).

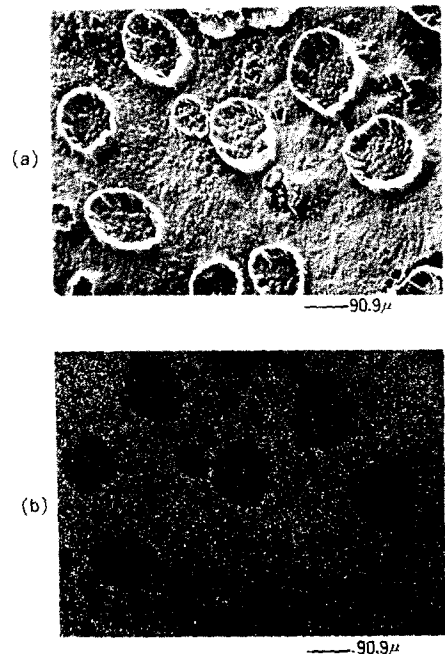


Fig. 8. Scanning electron micrograph (a) and energy dispersive spectrum (b) of the PPY-PVC composite surface of 3-minute polymerization after one-hour soaking in THF.

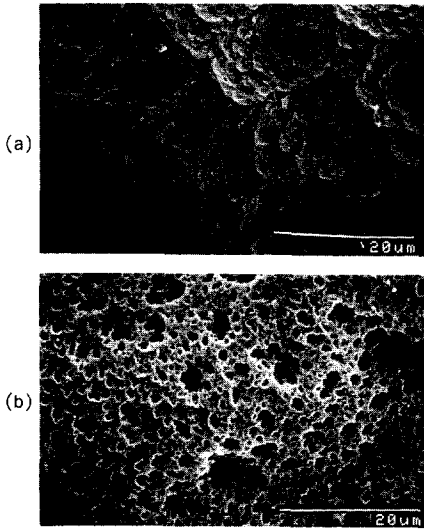


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the PPY-PVC composite surfaces of 30-minute polymerization in contact with the electrolyte solution of TBAPC(a) and the Pt electrode (b) after 6-hour soxhlet treatment.

PPY 필름을 THF를 용매로 soxhlet처리를 하면 PPY 필름의 morphology는 Fig. 9와 같다. 용액면 쪽이나 전극면 쪽이나 둘다 Fig.5-c와 5-d의 그것과 서로 같다.

또한 PPY 필름을 Pt 전극에서 분리한 후 중합조건과 같은 상태에서 전극만 바꾸어 주어 환원을 시켰을 때도 Fig 10에서와 같이 변화가 없음을 보여준다. Fig.10-a 와 10-b는 Fig.5-a 와 5-b와 각각 같고 Fig.10-c 와 10-d 는 5-c와 5-d와 서로 같다.

결 언

1. PPY는 중합 초기에는 구형의 입자형태를 가지고 중합이 진행됨에 따라 구형의 입자가 집합체를 이루며 중합이 더 진행되면 집합체가 계속 성장하게 된다.

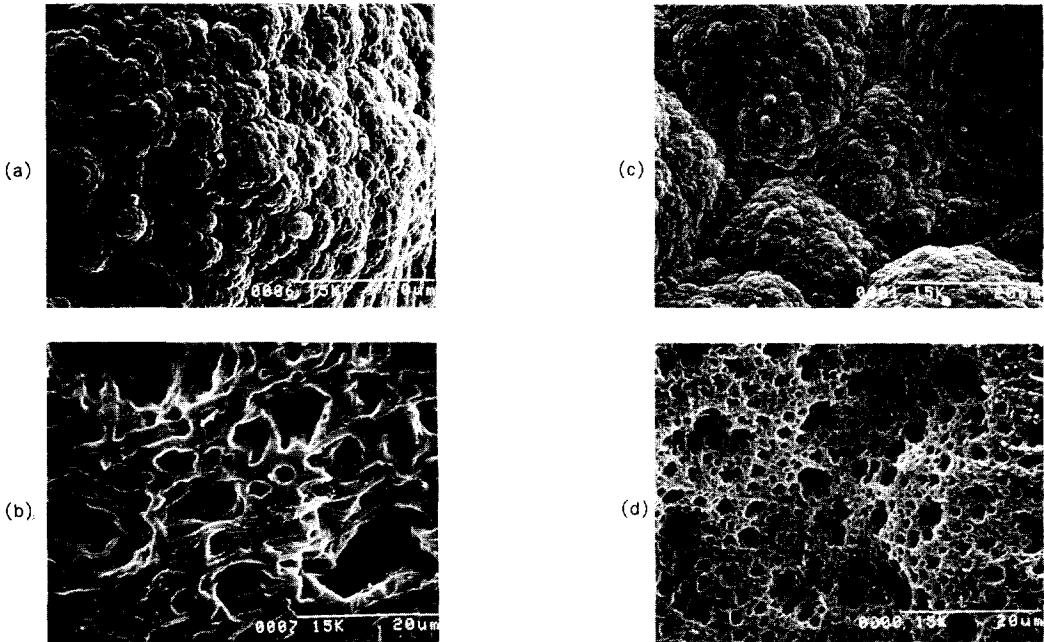


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the PPY-PVC composite surfaces reduced for two hours after 30-minute polymerization with the electrolyte of SLS in contact with the electrolyte(a) and the Pt electrode(b), and with the electrolyte of TBAPC in contact with the electrolyte(c) and the Pt electrode(d).

참 고 문 헌

2. 전기화학적 중합에 의해 얻어지는 PPY 필름은 사용한 전해질에 따라 Pt 전극면의 morphology가 크게 차이가 나고 반면에 용액면의 morphology는 전해질의 영향을 받지 않는다.

3. 전하를 띤 큰 라텍스 입자를 염소이온과 함께 중합기구에 포함시키면 전극면쪽의 morphology가 독특한 PPY 필름이 형성됨을 알았다.

4. PVC 필름을 입힌 Pt를 전극으로 사용했을 때 pyrrole은 중합초기에는 부분적으로 PVC속에서 중합을 한다.

5. PPY 필름의 morphology는 용매에 의한 용출이나 전기적 환원에 의해서는 변하지 않는다.

이 연구로 부터 얻은 지식은 사용한 전해질에 따라 PPY 필름의 충전-방전성능이 다를 것이 예상되고 라텍스나 전극에 입힌 일반 고분자 필름과 PPY를 복합할 수 있는 가능성과 방법을 알게 된 것이다.

PPY 필름의 전기적, 기계적 및 화학적 성질과 morphology와의 관계는 계속해서 연구할 계획이다.

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chianl, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578(1977).
2. H. Naarmann, C & EN, June 22, p.20 (1987).
3. I. Diacomu, S. Dumitrescu, and C. Simionescu, *Eur. Polymer. J.*, **15**, 1155(1979).
4. J. M. Pochan, H. W. Gibson, and F. C. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **18**, 477(1980).
5. A. F. Diaz, K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635(1979).
6. V. Bocchi and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* p.148 (1948).
7. 박기홍, 임승순, 김정엽, 폴리머(인쇄중)
8. 김진사, 전은진, 김상용, 김정엽, 폴리머, **11**, 356(1987).
9. W. Wernet, M. Monkenbusch, and G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 193(1985).
10. D. T. Glatzhofer, J. Ulanski, and G. Wegner, *Polymer*, **28**, 449(1987).