

In-Situ로 측정한 폴리피롤 필름의 도핑 정도에 따른 표면장력

이명훈[†] · 김성수 · 이종문 · 강영구*

전북대학교 고분자공학과, *한국화학연구소 화학소재연구단

(1998년 3월 14일 접수)

Surface Tension of Polypyrrole Films at Different Doping Levels Measured by In-Situ Experiment

Myong-Hoon Lee[†], Sung Soo Kim, John Moon Rhee, and Yongku Kang*

Department of Polymer Science and Technology, Center of Advanced Materials,

Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk 561-756, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

Yuseong, Taejeon 305-343, Korea

[†]e-mail : mhlee2@moak.chonbuk.ac.kr

(Received March 14, 1998)

요약: 폴리피롤 필름을 전기화학적으로 산화-환원시키면서 동시에 표면장력을 측정하였다. Dynamic contact angle (DCA) 분석기를 사용하여 Wilhelmy plate 법으로 표면장력을 측정하였으며, 특별히 고안한 전해조를 사용하여 측정할 때 폴리피롤에 전기화학적 전위를 인가할 수 있도록 하였다. 다양한 도판트를 사용하여 전기화학적인 방법으로 백금판에 제조된 폴리피롤 박막은 산화, 환원 상태에 따라 큰 접촉각의 변화를 보였다. 폴리피롤 필름은 산화가 일어나는 순간 wetting force가 급격히 증가하여 폴리피롤의 표면 장력이 증가함을 알 수 있었고, 환원이 일어나면 반대의 현상이 일어남을 확인할 수 있었다. 표면 장력의 변화에 대한 도판트의 영향은 양이온보다 음이온이 크다는 사실을 알 수 있었다. 폴리피롤의 산화상태에 따른 표면 장력의 변화를 조사하기 위하여 0.7 V에서 -0.5 V (vs. Ag/AgCl) 사이에서 0.2 V 간격으로 전위를 인가하면서 wetting force를 측정한 결과 0.1 V ~ -0.1 V 사이에서 wetting force가 최소가 됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: In-situ measurement of surface tension during the electrochemical oxidation or reduction of polypyrrole films was performed by using Wilhelmy's plate technique in a specially designed electrochemical cell. Dynamic contact angle (DCA) of polypyrrole film synthesized on a platinum plate with various dopants was measured by using the Wilhelmy's plate technique. During the measurement the electrochemical potential was applied to the polypyrrole electrode, which showed the changes in contact angle depending on its electrochemical oxidation level. When the polypyrrole was oxidized, an immediate increase of measured force was found, whilst the reduction of the polymer resulted in a slow decrease of wetting force. Effect of various dopants was also studied.

Keywords: in-situ electrochemical measurement, surface tension, polypyrrole.

서 론

전도성 고분자는 도핑이 일어나면서 전도도가 크게 증가한다는 사실은 잘 알려져 있지만,¹ 최근에는 도

핑-탈도핑의 과정에 의해서 전기적 성질 뿐만 아니라 물리적, 화학적 성질도 변화한다는 사실이 관심을 끌고 있다.² 이러한 물리적, 화학적 성질의 변화는 도핑에 따른 전도성 고분자의 산화상태가 변하기 때문인

데, 도핑이 일어나면서 전도성 고분자는 산화가 되어 고분자 사슬은 전하를 띠게 되며, 반대로 탈도핑이 되면 고분자 사슬은 중성의 상태가 된다는 점을 생각하면 두 상태의 고분자 사슬의 물리적, 화학적 성질이 크게 다르게 될 것이라는 사실은 예상할 수 있다. 그러나 현재까지 이러한 성질의 변화를 직접적으로 측정하여 확인한 예는 그리 많지 않다. 특히 고분자 사슬의 고유성질을 연구하는 방법의 하나로서 고분자의 표면장력을 측정하는 방법을 들 수 있지만, 전도성 고분자의 산화상태에 따른 표면장력의 변화에 대한 연구는 거의 알려져 있지 않다. 고분자의 표면장력은 고분자-용매 사이의 상호 작용에 대한 정보를 제공함으로써 고분자 사슬의 동역학적 거동을 이해하는 데에 중요한 역할을 할 수가 있다. 현재까지 알려진 문헌에 의하면^{3,4} 여러 가지 전해질을 사용하여 폴리피롤을 중합한 다음 산화된 상태로 꺼내어 접촉각을 측정한 결과가 보고되어 있다. 산화된 폴리피롤은 도판트의 종류에 따라 접촉각에 약간의 차이가 있으나 폴리피롤의 산화-환원 상태에 따른 접촉각의 변화는 밝히지 못하고 있다.

전도성 고분자의 고유성질을 본질적으로 측정할 수 있는 가장 좋은 방법은 전기화학적 전위가 인가된 상태에서 in-situ로 특성 변화를 측정하는 것이다. 그러나 in-situ로 전도성 고분자의 표면장력을 측정한 예는 전혀 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 폴리피롤의 도핑-탈도핑 과정에서 나타나는 표면특성의 변화를 측정하기 위하여, 특별히 고안된 전기화학 장치 내에서 Wilhelmy plate 방식을 사용하는 dynamic contact angle (DCA) analyzer를 이용하여 폴리피롤에 인가된 전위에 따른 wetting force의 변화 (ΔF)를 조사하였다.

Wilhelmy plate 방식이란 용액에 대하여 수직으로 판상의 고체 시료를 담그면서 용액과 고체의 계면 사이에 작용하는 계면장력을 wetting force로서 측정하는 방법으로 이때 용액 속에 잠기는 시료의 부피가 증가함에 따라 생기는 부력을 보정하면 실제적인 표면장력을 구할 수 있다.^{5,6} Fig. 1에서와 같이 고체 시료가 용액에 수직으로 잠겨 있을 때 고체, 액체, 기체가 만나는 삼상 계면에서의 힘은 식 (1)과 같은 Young의 식으로 표현된다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

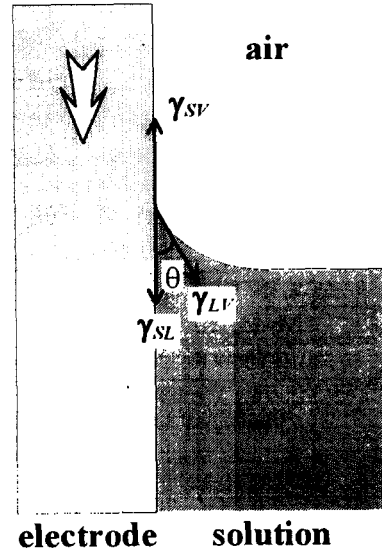


Figure 1. Schematic representation of electrocapillary action at the three phase interface contact line (solid-liquid-gas) of an electrode partially immersed in a solution.

이때 θ 는 액체가 고체 시료와 이루는 접촉각이고, γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} 는 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 사이의 계면에 작용하는 표면장력이다.

폭이 I 이고 두께가 a 인 얇은 판을 비중 ρ 인 용액에 담그면, 담긴 깊이가 z 이고 공기 중에서의 판의 무게가 m_0g 일 때 측정된 무게는 식 (2)와 같다.

$$mg = m_0g - Iaz\rho g + 2(I+a)\gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

만일 이 판의 두께가 폭에 비해 충분히 작다고 가정하고 부력에 의한 중량 감소를 보정하고 나면 측정된 무게로부터 표면장력은 식 (3)과 같이 구할 수 있다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \frac{(m-m_0)g}{2I} \quad (3)$$

본 연구에서는 폴리피롤 필름을 전기화학적으로 산화-환원시키면서 in-situ로 wetting force, $(m-m_0)g$ 를 측정하였다. 이 때 Fig. 2와 같이 백금판에 증착된 폴리피롤을 DCA의 전자저울에 연결하고 이를 가는 구리선으로 제작된 스프링으로 정전압 장치에 연

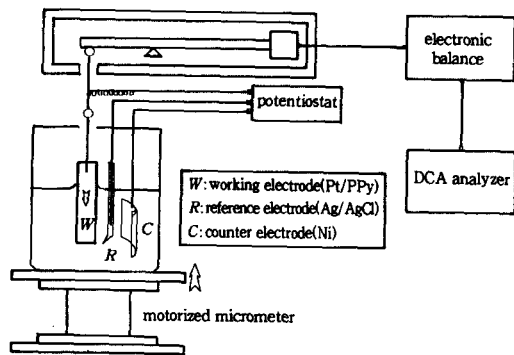


Figure 2. Schematic diagram of experimental set-up for in-situ measurement of surface tension for polypyrrole at different oxidation potentials.

결하여 작업 전극으로 사용할 수 있게 하였으며, stage 위에 대전극과 기준 전극이 장착된 전해조가 놓이도록 하고 stage를 상하로 이동시켜 폴리피롤 전극이 용액에 잠기도록 하고 동시에 정전압 장치로서 전위를 인가하면서 무게 변화를 측정하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서는 Aldrich사의 97% 피롤 단량체를 중성 알루미늄 컬럼에서 순간 크로마토그래피법으로 정제해 사용하였고, 전해질 염은 Aldrich사와 TCI사의 제품을 그대로 사용하였다. 중합 용매로는 Aldrich사의 아세토니트릴을 CaH_2 존재 하에서 증류해 사용하였다. 측정에 사용된 전해질은 0.1 M의 동일한 전해질 염을 증류수에 녹여 제조하였다.

폴리피롤은 cyclic voltammetry (CV)법으로 백금 작업 전극에서 필름 (ca. $7\sim 10\ \mu\text{m}$ thick) 상태로 제조하였으며 인가 전위는 $-0.3\sim 0.9\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl), $50\ \text{mV/s}$ 의 순환 속도로 20분동안 중합시켰다. 사용된 중합 용액은 0.06 M의 피롤과 0.1 M의 전해질 염이 포함된 아세토니트릴 용액을 사용하였다. 중합을 끝낼 때는 $-0.3\ \text{V}$ 에서 약 2분동안 전위를 계속 가해주어 필름이 거의 환원되도록 하였다. 이렇게 행한 이유는 DCA 측정에서 폴리피롤을 산화시켰을 때 wetting force의 변화의 영향을 더 정확히 보기 위한 것으로 산화된 상태에서 시작할 경우 그러한 변화를 관

찰하기 어려웠기 때문이다. 대전극은 모든 방향으로 균일한 폴리피롤 필름을 얻기 위해 니켈판을 실린더 형태로 제조하여 사용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl (3 M KCl)을 사용하였다. 전해질 염으로는 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, LiBF_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 를 사용하였다. 폴리피롤을 중합한 후에는 미반응 단량체와 불순물들을 제거하기 위하여 필름을 아세토니트릴 용매에 30분간 담근 다음 상온에서 1시간동안 진공 건조한 후 DCA 측정을 하였다.

실험 기구와 측정. 폴리피롤 중합과 DCA 측정에서 전위 인가에는 BAS사의 CV-27 cyclic voltammeter를 사용하였다. Dynamic contact angle은 Cahn DCA 322 Dynamic Contact Angle Analyzer를 사용하여 측정하였다. 작업 전극인 백금판 ($1\times 2\ \text{cm}$)을 백금선과 부착시키고 DCA의 전자 저울에 연결된 sample holder에 백금선 끝을 연결하였다. 그리고 무게 측정에 방해되지 않으면서 전위를 인가하기 위하여 DCA sample holder 중간에서 가는 구리선 ($d=\text{ca. } 0.05\ \text{mm}$) 스프링을 이용하여 CV-27 cyclic voltammeter (BAS)에 연결하였다.

DCA analyzer의 platform speed는 표면의 불균일성에 크게 영향을 받지 않는 범위를 선택하기 위해서 모든 실험을 $20\ \mu\text{m/s}$ 로 행하였다.

결과 및 고찰

Wilhelmy plate법을 사용하면 전술한 바와 마찬가지로 고체와 액체 사이에서 작용하는 표면장력을 구할 수 있으며, 실제로는 DCA analyzer를 통해 필름에 작용하는 인력을 wetting force로 측정하여 구하였다.

Fig. 3은 여러가지 전해질 용액에 대하여 DCA를 측정했을 때의 측정된 wetting force를 담금 깊이에 대해 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있듯이 advancing시에 전극판이 액체에 닿자마자 force 값은 즉시 증가한다. 이는 전해질 용액과 전극판 사이의 표면장력에 의해 액면 쪽으로 인력이 발생하기 때문이다. 그 다음에는 전극판이 용액에 잠겨짐에 따라 서서히 force가 감소하는데 그 이유는 부력에 의한 것이다. 이때 폴리피롤 필름의 정확한 표면장력을 구하기 위해서는 측정된 force의 기울기와 사용된 용액

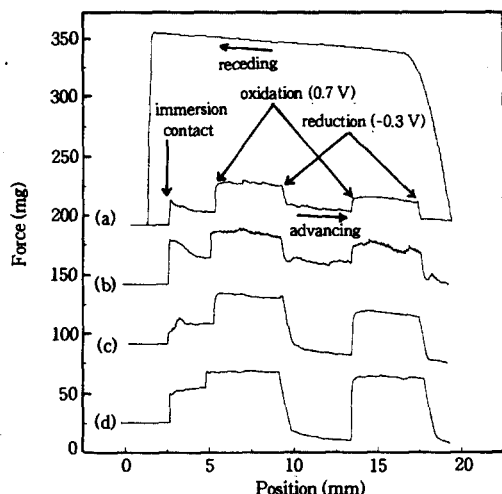


Figure 3. Force-immersion depth plot for polypyrrole doped with (a) LiClO_4 , (b) LiCF_3SO_3 , (c) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, and (d) LiBF_4 . Receding cycles were omitted for (b)~(d).

의 고유 표면장력, 필름의 정확한 제면 둘레 등을 알아야 한다. 그러나 폴리피롤 필름이 다공성의 불규칙한 표면을 갖고 있으므로 이를 정확히 정의하는 것은 이론적으로 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 폴리피롤의 표면장력의 절대값을 구하지 않고 인가된 전위에 따라 변화하는 force의 변화를 관찰하여 정성적으로 비교하였다.

Fig. 3의 (a)는 LiClO_4 를 전해질 염으로 사용한 경우이다. Advancing에서 담금 깊이가 5 mm일 때부터 매 4 mm마다 전위값을 폴리피롤이 충분히 산화-환원되는 전위인 0.7 V (vs. Ag/AgCl)와 -0.3 V 사이에서 교대로 변화시켰다. 처음 폴리피롤을 산화시키자 wetting force가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었고 다시 -0.3 V로 환원시켜 주었을 때는 force가 반대로 감소하는 것을 알 수 있었다. 폴리피롤을 산화시키면 측정된 wetting force가 증가하는 것은 식 (3)으로부터 contact angle θ 가 감소하는 것을 나타낸다. 이는 폴리피롤이 산화되면 필름의 극성이 증가하고, 환원되면 그 반대의 현상이 일어남을 의미한다. 이러한 현상은 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 폴리피롤이 산화되면 고분자 사슬이 양전하를 띠고 음이온이 도판트로서 고분자내로 이동하여 전체적으로는 고분자의 극성이 증가되기 때문인 것으로 보

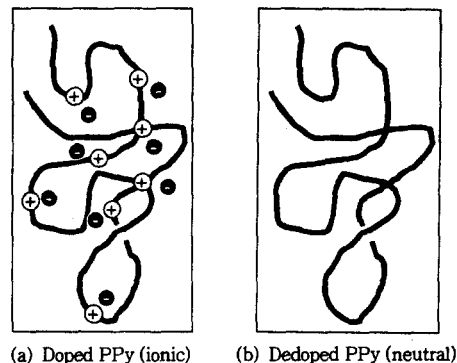


Figure 4. Schematic representation of polymeric chains for (a) doped and (b) dedoped polypyrrole.

인다. 환원시켰을 경우는 그 반대로 도판트가 빠져나 가면서 고분자 사슬은 중성상태로 돌아가기 때문에 극성이 감소하고 따라서 wetting force가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

Receding에서도 산화-환원 전위를 계속 반복하여 인가하는 실험을 행하였으나 전위에 따른 force의 차이를 크게 보이지 않았다. 그러나 receding cycle을 확대하여 본 결과 전위 변화에 따라 미세한 변화가 여전히 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 이미 wetting이 이루어진 필름의 경우 많은 양의 전해질 용액에 젖어 있기 때문에 환원된 경우에도 이미 상당한 극성을 갖고 있어서 contact angle의 변화가 크지 않기 때문으로 보인다.

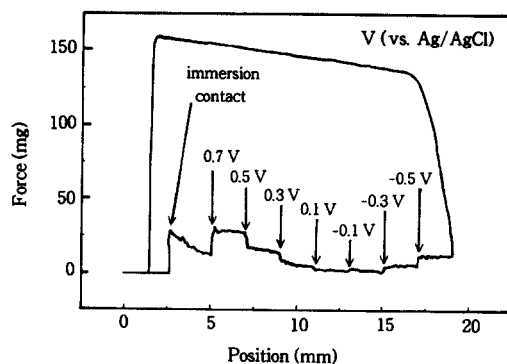
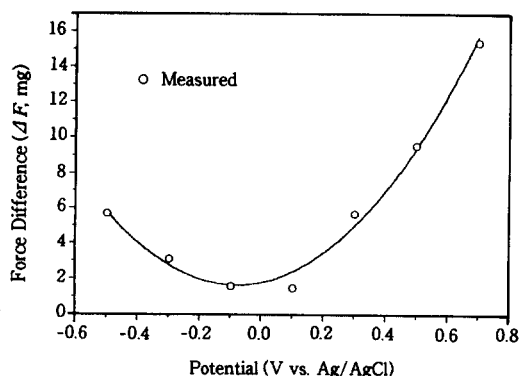
Fig. 3의 (b)~(d)는 각각 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, LiCF_3SO_3 , LiBF_4 를 전해질 염으로 사용한 경우의 결과이다. 이와 같은 실험들은 각각의 전해질 용액에 대해 3번 이상 행하였으며 같은 전해질 염을 사용한 경우 비슷한 force값을 나타내는 것으로 보아 재현성이 있음을 알 수 있었다. 이때 사용된 전해질 염의 종류에 따라 wetting force는 크게 변화함을 알 수 있었는데, Table 1은 각각의 전해질 염을 사용한 경우 산화와 환원 상태에서의 wetting force의 차이 (ΔF)를 정리한 것이다. 이 표를 보면 도판트로 사용되는 음이온에 의한 영향이 양이온에 비해서 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 즉, 도판트로 사용된 전해질 음이온이 BF_4^- 일 경우 다른 음이온의 경우에 비해 산화-환원시의 ΔF 값이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 또 같은 양이온인 LiClO_4 나 LiBF_4 인 경우에는 ΔF 의 차

Table 1. Wetting Force Difference (ΔF , mg) of Polypyrroles Doped with Various Dopant at Different Redox Potential (V vs. Ag/AgCl)

dopant	potential change (V)		
	from 0.7 to -0.3	from -0.3 to 0.7	from 0.7 to -0.3
LiClO ₄	19.80	15.37	18.07
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	39.06	34.58	34.76
LiCF ₃ SO ₃	14.18	11.91	14.50
LiBF ₄	44.33	45.81	44.36

이가 많이 나지만 같은 음이온을 가진 (C₂H₅)₄NBF₄와 LiBF₄인 경우에는 비슷한 경향을 보인다. 그러나 현재까지 사용한 전해질 염의 종류가 많지 않기 때문에 이온의 종류에 따른 영향을 단정적으로 결론지을 수는 없을 것으로 보이며, 다만 전해질 염의 종류에 따라 폴리피롤의 산화-환원에 따른 표면장력은 크게 달라질 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러한 이유로는 전해질 이온의 크기/전하 비율에 의한 차이와 전해질에 따른 도핑 정도의 차이 등에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 5는 LiClO₄를 전해질 염으로 사용한 경우 전위를 0.7 V에서 -0.5 V까지 0.2 V 간격으로 단계적으로 감소시켰을 때의 결과이다. 2 mm마다 전위를 0.2 V씩 감소시킬 경우 0.1 V (vs. Ag/AgCl)까지는 wetting force가 감소하다가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 (C₂H₅)₄NBF₄를 전해질로 사용한 경우에도 이와 비슷한 현상이 관찰되었다. 이론적으로 폴리피롤의 산화상태에 따라 표면장력이 변화한다면 wetting force는 전위가 낮아짐에 따라 지속적인 감소가 나타나야 할 것이지만 본 연구에 의하면 특정 전위에서 최소값을 나타내고 그보다 낮은 전위에서는 다시 증가하는 현상을 보인다. 이와 같은 전위-wetting force의 관계를 그래프로 나타내면 Fig. 6과 같으며, 대략 -0.1 V ~ 0.1 V (vs. Ag/AgCl)에서 최소값을 나타내는 것을 알 수 있다. 환원 전위가 커질수록 force가 다시 증가하는 이유는 현재까지 정확히 알 수 없지만 potential of zero charge (PZC) 이론과 관계가 있는 것으로 보인다.^{7,8} 즉, 전극을 일정한 전위 이하에서 환원시키게 되면 전극의 표면에 과량의 표면 전하가 발달되고 전극에 접해 있는 용액에는 반대 전하가 전기 이중층을 생성하게 되는데, 이러한 현상은 Lipmann의 이론에 의해 표면장력의 변화를 나타내게 되며, 이 때 표면장력이 최대가 되는 전위를 potential

**Figure 5.** Force-immersion depth plot for polypyrrole doped with LiClO₄ at various oxidation potentials (0.7 ~ -0.5 V).**Figure 6.** Force differences versus potential plot for polypyrrole doped with LiClO₄.

of zero charge라고 하며, 이 전위에서는 전극의 표면전하가 0이 되는데 전기화학에서 중요한 실험 상수로 알려져 있다. 참고로 폴리피롤의 산화-환원 전위는 위 실험에서의 최소값을 나타내는 전위와 거의 일치하고 있으며 따라서 폴리피롤의 PZC와도 연관성이 있는 것으로 추측되고 있다. 그러나 금속에 대한 PZC 연구는 이미 전기화학자들에게는 잘 알려진 것임에 비해서 전도성 고분자에 대한 경우는 아직까지 보고된 바가 없으며, 본 연구실에서 이에 대한 연구가 계속 중이므로 자세한 결과는 차후 발표될 것이다.

결 론

본 연구에서는 Wilhelmy plate 방법을 이용하여

폴리피롤 필름의 산화-환원에 따른 표면장력의 변화를 측정하기 위하여 dynamic contact angle (DCA) 측정 장치를 새로이 고안한 전해조와 연결하여 in-situ로 측정하였다. 그 결과 폴리피롤 필름을 산화시키면 wetting force가 급격히 증가하고 환원시키면 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 폴리피롤이 산화되면 고분자 사슬이 전하를 띠게 되고 도판트로 작용하는 전해질 음이온을 포함하게 되므로 필름 자체의 극성이 증가하기 때문으로 보인다. 여러 가지 전해질을 사용한 경우의 wetting force 변화로부터 폴리피롤의 산화-환원 상태에 따른 표면장력의 변화는 전해질 양이온보다 음이온에 의해 더 크게 영향 받음을 알 수 있었다. LiClO_4 를 전해질로 사용한 경우에 전위를 단계적으로 낮추었을 때 wetting force는 0.1 V까지는 감소하다가 -0.1 V부터 다시 증가하는 현상을 보였다. 이는 폴리피롤의 표면 특성이 폴리피롤 자체의 산화상태 뿐만 아니라 전도성 고분자의 PZC와도 관계가 있을 것으로 보여진다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비 및 전북대학교 신입교수 연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

1. S. Roth, in "Electronic Properties of Polymers and Related Compounds", Eds. H. Kuzmany, M. Mehring, and S. Roth, p. 2, Springer-Verlag, 1985.
2. R. John, R. Mormohseni, P. R. Tesdale and G. G. Wallace, *TrAC*, **12**, 94 (1993).
3. P. R. Teasdale and G. G. Wallace, *React. Polym.*, **24**, 157 (1995).
4. M. A. Habib, *Langmuir*, **4**, 1203 (1988).
5. C. Sadron and B. Gallot, *Makromol. Chem.*, **164**, 301 (1973).
6. A. Douy and B. Gallot, *Makromol. Chem.*, **156**, 81 (1972).
7. H. G. Moeller, *Z. Physik. Chem.*, **A65**, 226 (1908).
8. C. A. Smolders, *Rec. Trav. Chem.*, **80**, 650 (1961).