

Polypyrrole-Poly(vinyl chloride) 복합체의 성질

김진사 · 전은진 · 김상용* · 김정엽

한국과학기술원, 고분자 재료연구실 · *서울대학교 공과대학 섬유공학과
(1986년 4월 10일 접수)

Properties of Polypyrrole-Poly(vinyl chloride) Composites

J. S. Kim, E. J. Jeon, S. Y. Kim,* and C. Y. Kim

Polymer Materials Lab., KAIST, P.O.Box 131, Dongdaemun, Seoul, Korea

*Fibers and Textile Dept., Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received April 10, 1987)

요약 : 전기전도성 고분자의 하나인 polypyrrole 을 tetrabutyl ammonium perchlorate 혹은 tetrabutyl ammonium fluoroborate 를 전해질로 사용하여 전기화학적으로 중합하였다. (+) 전극상의 polypyrrole 의 중합량은 반응시간에 대해서 직선적으로 증가하였고, (+) 전극이 PVC film 으로 도포되어 있을 경우에는 포물선과 같이 증가하는 경향을 나타내었다. PVC film 에서 자라난 polypyrrole 의 전기전도도는 10^{-2}S/cm 이었고 백금 전극 위에서 직접 중합된 polypyrrole 의 전기전도도는 1.0S/cm 이었다. 상대전극을 향하고 있는 polypyrrole 의 표면구조는 반응전극과 접한 면의 구조와 다르게 나타났다. 이 고분자는 방전시 1.6 volt 의 전압을 내는 것으로 보아 전지로서의 사용가능성을 나타내고 있다.

Abstract : An electrical conducting polymer, polypyrrole, has been electro-chemically polymerized in the presence of tetrabutyl ammonium perchlorate or tetrabutyl ammonium fluoroborate as an electrolyte. The weight of polypyrrole on the positive electrode increased linearly with the reaction time but did parabolically when the positive electrode was coated with poly(vinyl chloride). The electrical conductivity of polypyrrole grown in poly(vinyl chloride) showed 10^{-2}S/cm while the conductivity of the polymer formed directly on the platinum was 1.0S/cm . The surface of the polypyrrole film facing the opposite electrode has completely different structure from the surface contacting the electrode. The polymer revealed a possibility of being used as a battery material showing a potential of 1.6 volt when it was discharged.

서론

고분자형태를 가진 polythiazyl ((SN)_x)의 결정구조가 반도체보다 금속의 구조와 비슷하다는 주장이 나온 후¹ 전기전도성 고분자물질에 대한 연구가 활발해지기 시작하였다. (SN)_x는 0.3K

에서 초전도성을 나타내지만² 그와 비슷한 구조를 가진 물질들이 반드시 전기전도성을 나타내는 것은 아니라는 것도 알려졌다.³ 또한 브롬을 (SN)_x에 도입시키면 (SN)_x의 결정구조에는 아무런 변화를 주지 않으면서 전기전도도가 10배 이상 증가하였다.^{4,5}

반도체와 비슷한 전기저항을 가진 polyacetylene (PAC)을 할로겐으로 doping 하면 전기저항이 10^3S/cm 가 된다는 획기적인 실험 이후⁶ 전기전도성 고분자에 대한 기대는 대단히 커졌다. 그러나 PAC 은 공기중에서 쉽게 산화되어 물성이 크게 변하므로 PAC 의 안정성을 향상시키기 위하여 여러가지 유도체가 합성되고 doping 방법에 따른 전기전도성에 대한 연구가 계속되고 있다.^{7,8}

전기화학적 방법에 의하여 중합된 polypyrrole (PPy)은 그 자체가 공액 이중결합구조를 가지고 있으므로 전기전도성을 나타내고 있으며 중합 때에 사용한 전해질의 음이온이 dopant의 역할을 하여 전기전도도가 10^2S/cm 까지 된다.⁹ PPy 은 전기화학적 중합이 쉽게 일어나서 두께조절이 가능한 필름형태로 얻어지고 공기 중에서도 안정성이 뛰어나며 최근에는 독일에서 PPy 을 이용한 건식 축전지가 개발되었다고 한다.¹⁰

본 연구에서는 강인한 필름을 얻기 위하여 poly(vinyl chloride) (PVC) 필름 속에 pyrrole을 중합시키고 PPy 의 중합속도, morphology, 전기전도성 등을 PVC 필름을 사용하지 않고 얻은 PPy 의 그것들과 비교 검토 하였다.

실험

중합 장치

본 실험에 사용된 장치의 구성은 Fig. 1과 같

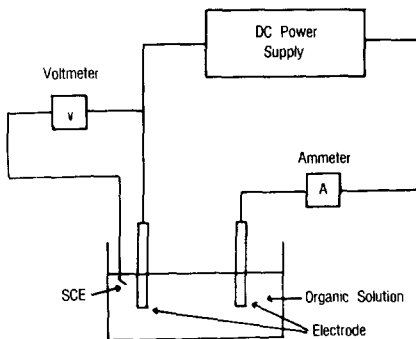


Fig. 1. Schematic diagram of the polymerization set.

다. DC power supply 는 일정한 전압을 공급할 수 있으며 계내의 전류의 세기는 조절하지 않았다. 사용한 전극은 음극과 양극을 모두 백금판으로 했으며 전극의 크기는 $1\text{cm} \times 6\text{cm} \times 0.5\text{mm}$ 이다. 또한 saturated calomel electrode (SCE)를 표준 전극으로 사용하였다.

시 약

사용한 pyrrole 은 Aldrich 1급 제품으로서 정제하지 않고 사용하였으며 용제로는 Shinyo Chemicals 의 1급 acetonitrile 을 그대로 사용하였다. 전해질로 사용한 약품은 동경화성(주)의 tetra-n-butyl ammonium perchlorate (TBAPC) 와 tetra-n-butyl ammonium fluoroborate (TBAFB) 를 사용하였다. PVC 필름 제조에 사용한 수지는 한국플라스틱(주)의 중합도 1,000 인 것이며 이때 사용한 용제는 관동화학의 1급 THF 이다.

중 합

PVC 필름 속에 pyrrole 을 중합하기 위해서는 THF 를 용매로 한 4% PVC 용액을 준비한 후 백금전극을 그 용액속에 침적시켰다가 꺼내어 용매를 휘발시킨다. 이 때 PVC 필름의 두께는 $5 \sim 7 \mu$ 이다.

Pyrrole 을 중합하기 위한 반응 용액은 acetonitrile 용매 40cc 에 단량체인 pyrrole을 1cc(0.35 몰) 그리고 전해질을 0.4g (0.03 몰) 혼합시킨 것이다. 반응액 속의 산소를 제거하기 위하여 중합 전에 질소를 약 1시간 가량 통과시켰으며 중합 중에도 계속하였다. 중합을 위해 가한 전압은 4.6 및 8V 이며 시간에 따른 중합량은 중합체를 80°C 오븐에서 5분간 건조한 후 화학천칭으로 무게변화를 읽었다.

전기전도도 측정

PPy 의 전기전도도는 Fig. 2와 같은 four probe 방법을 사용하였으며 이 때 침간의 거리는 1.6mm 이고 전극재료는 텅스텐 카바이드이며 측정시 가한 하중은 45g 이었다. Four probe 방법의 장치는 Signatone사에서 만든 Model S-301-5 이다. 한편 PVC 필름 속에 PPy 를 생성시켰을 때는

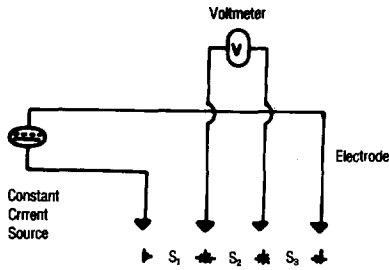


Fig. 2. Four probe method.

반응용액과 접한 PVC 표면에서 표면저항을 측정하여 PPy 생성의 기구를 검토하였다. 표면저항측정은 두 개의 Al 전극을 0.5cm 간격으로 놓고 multimeter로 저항값을 읽었다.

표면 Morphology

Pyrrole 을 중합시킨 후 표면을 백금으로 증착한 후 Hitachi 사의 SEM Model S-510 으로 전자현미경 사진을 찍었다.

축전기 실험

전기전도성 고분자물질의 축전현상을 관찰하기 위하여 전기전도성 고분자 물질과 Zn 을 각각 상대전극으로 하고 Hewlett-Packard 사의 Multi-meter Model 3466A로 시간에 따른 전압변화를 측정하였다.

결과 및 고찰

백금전극에 PVC 필름이 없을때와 있을 때 시간에 따른 PPy의 무게증가는 TBAPC 를 전해질로 사용하면 각각 Fig. 3 및 4와 같이 나타난다. PPy 의 무게증가는 중합 때 가한 전압에 의해 큰 영향을 받는다. 즉 가한 전압이 높을수록 무게증가는 빠르다. PVC 필름이 백금전극 표면에 도포되어 있으면 무게증가에 큰 영향을 준다. 즉 PVC 필름이 없을 때는 무게는 거의 직선적으로 증가하지만 PVC를 백금 전극에 도포하면 PPy 의 무게증가 속도는 PVC 필름이 없을 때보다 늦을 뿐만 아니라 중합시간에 따른 무게증가도 직선적으로 변하지 않는다. PVC 필름이 백금전

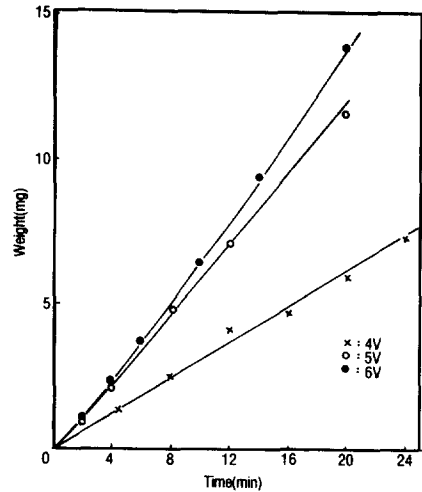


Fig. 3. Weight increase with reaction time without PVC on the Pt electrode.

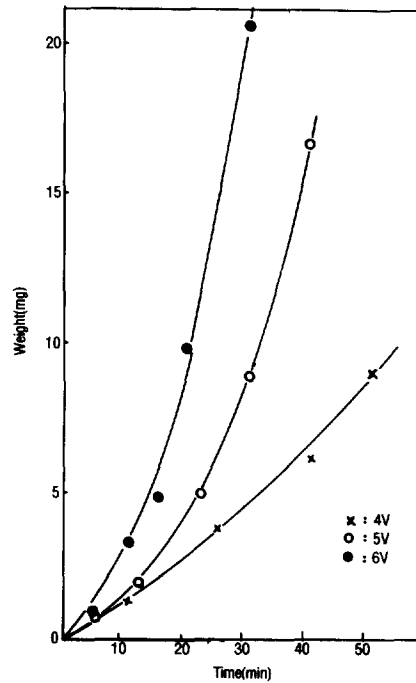


Fig. 4. Weight increase with reaction time (the Pt electrode coated with PVC).

극에 도포되면 PVC 필름에 의한 전기저항이 커지고 전류의 흐름이 작아져서 백금전극에서의 전기화학적 중합이 둔화된다. 그러나 중합시간이 길어지면 PPy 가 PVC 속에서 중합되면서 전기

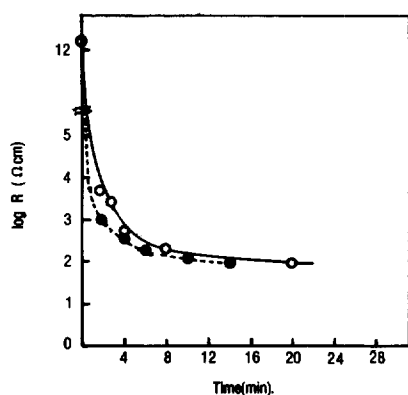


Fig. 5. Specific resistivity variation with reaction time. O:BF₄⁻, closed circle :ClO₄⁻

저항이 작아지고 따라서 전기화학적 중합이 활발해짐을 알 수 있다. 즉 전극에 가한 전압이 4V 일 때는 전류는 4~7mA 범위에서 변하고 5V 일 때는 8~14mA 그리고 6V 일 때는 10~19mA 범위에서 변했다. 어떤 경우에도 반응이 진행되면서 주어진 일정 전압하에서 전류의 세기는 증가하였다.

TBAPC 를 전해질로 사용하여 얻어진 PPy 의 전기저항은 four probe 방법으로 측정하면 Fig. 5와 같이 나타난다. 2분간의 중합으로 전기저항은 크게 떨어지며 중합을 충분히 시키면 최저저항은 100Ω·cm까지 내려간다. 이 때 사용한 백금전극은 그 표면에 PVC 를 도포한 것이며 PVC 가 없으면 중합시간에 관계없이 PPy의 전기저항은 1.0Ω·cm로 나타났다. 전해질로 TBAFB 를 사용하였을 때는 TBAPC 를 전해질로 사용했을 때보다 반응 초기에는 전기저항이 작아지는 속도가 약간 작지만 10분 이상 중합시키면 전기저항은 거의 같은 값을 나타낸다. PVC 를 백금전극 표면에 도포시키면 30분 정도의 전기화학적 중합으로는 PVC 가 없을 때보다 낮은 전기전도도를 PPy가 나타낸다. PPy 와 PVC 분자가 섞여 있음으로 해서 전기전도성이 아주 낮은 PVC의 영향으로 전기전도성이 떨어지기 때문이라 생각된다.

Fig. 6은 백금전극 위에 직접 pyrrole 을 중합

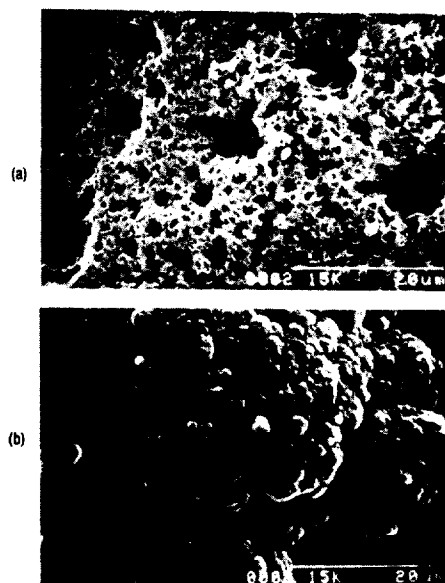


Fig. 6. Scanning electron micrograph of polypyrrole without PVC on the Pt electrode:(Dopant: ClO₄⁻) (a) electrode side, (b) solution side.

시켰을 때 백금과 접촉한 PPy 의 면과 중합용액 쪽의 PPy 면의 주사전자현미경 사진이다. 백금면에서는 PPy 이 많은 동공을 나타내고 있지만 용액쪽의 표면은 뭉게구름이 피어오르는 형상을 보여주고 있다. Fig. 7에서는 백금전극에 PVC 를 도포한 상태에서 pyrrole 을 중합시킨 것으로 Fig. 6 과 거의 비슷한 형상을 나타내었다. Pyrrole 이 백금전극 상에서 중합될 때 전체표면에 균일하게 중합체가 생기지 않으며 전극에 수직으로 커져가는 중합체의 성장속도도 일정하지 않다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 TBAFB 와 TBAPC 를 전해질로 하여 중합한 전기전도성 고분자를 양극으로 하고 Zn 판을 음극으로 하여 방전하였을 때 시간에 따른 전압변화를 나타낸 것이다. 초기전압은 1.8 V 로 나타났으며 약 5분 후에는 1.6V 의 전압이 나타났다. 방전된 전기전도성 고분자를 다시 충전하여도 처음과 같은 결과를 얻게된다. 따라서 ClO₄⁻ 나 BF₄⁻ 로 doping 된 PPy 는 건전지뿐만 아니라 축전지의 기능을 가지고 있음을 알

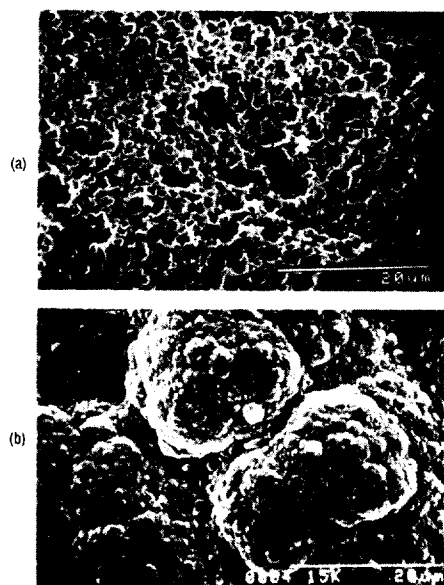


Fig. 7. Scanning electron micrograph of polypyrrole with PVC on the Pt electrode: (Dopant: ClO_4^-) (a) electrode side, (b) solution side.

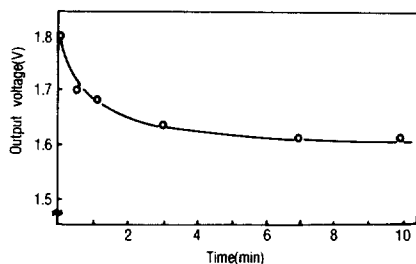


Fig. 8. Change of output voltage with measurement time. (Dopant: ClO_4^-)

수 있었다.

결 론

Pyrrole 은 ClO_4^- 나 BF_4^- 와 같은 이온이 유기용매에 존재하면 전기화학적으로 중합이 되며 이 고분자물질은 전기전도성이 1.0S/cm 이고 또한 방전과 충전이 가능하며 방전할 때 전극 사이에 1.6V 의 전압이 걸림을 알 수 있었다. 전극

으로 사용한 백금판 위에 PVC를 도포한 후 pyrrole 을 그 전극위에 중합시키면 PVC가 없을 때보다 PPy 의 생성속도가 낮고 또한 전기전도성도 10^{-2}S/cm 밖에 되지 않음을 알 수 있었다. 백금전극을 PVC로 도포되지 않았을 때 보다 전류의 흐름이 작고 또한 PPy 와 PVC 가 복합상태로 되어있기 때문에 PPy의 생성속도가 작고 그리고 전기전도성도 나쁜 것으로 나타났다. PPy 필름이 백금전극 위에 생성될 때 백금판 쪽의 표면 morphology 는 용액쪽 표면의 것과는 전연 다르게 나타난다.

참 고 문 헌

1. V. V. Walatka, Jr., M. M. Labes, and J. H. Perstein, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 113(1973).
2. R. L. Groene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 577(1975).
3. A. Wolmershauser, C. R. Brulet, and G. B. Street, *Inorg. Chem.*, **17**, 3586(1978).
4. G. B. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R. I. Greene, and J. J. Mayerle, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 407(1977).
5. M. Akhter, J. Kleppinger, A. G. MacDiamid, J. Milliken, M. J. Moran, C. K. Chiang, M. J. Cohen, A. J. Heager, and D. L. Peables, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 473(1977).
6. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiamid, C. K. Chianq, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578(1977).
7. I. Diacomu, S. Dumitrescu, and C. Simionescu, *Eur. Polymer. J.*, **15**, 1155(1979).
8. J. M. Pochan, H. W. Gibson, and F. C. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **18**, 447(1980).
9. A. F. Diaz, K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 635(1979).
10. C & EN, May 19, 1986, p.34.