

## 전도성 Polypyrrole-PVA Composite Film의 전해중합

송 기 상 · 이 흥 기 · 신 성 호 · 이 주 성

한양대학교 공업화학과  
(1989년 5월 18일 접수)

### Electrochemical Polymerization of Conductive Polypyrrole-PVA Composite Film

Gi-Sang Song, Hong-Ki Lee, Sung-Ho Shin, and Ju-Seong Lee

*Dept. of Industrial chemistry Hangyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received May 18, 1990)

**요 약 :** 전해중합 polypyrrole 필름의 우수한 전도성을 유지하며 역학적 물성을 향상시키기 위하여 전기화학적 방법으로 host polymer와 복합체를 구성하였다. host polymer로 PVA(polyvinyl alcohol)를 사용하여 수용액계와 비수용액계에서 복합화한 결과  $H_2O + PVA + TSA$  (P-toluene sulfonic acid) + Py(pyrrole) 계에서 전해중합했을 때 다른 계에서 얻어진 복합체를 필름 보다 역학적 물성이 우수한 전도성 복합체 필름을 얻었고 이때 필름의 전도도는 약 50~70 S/cm, 인장강도는 45~50 N/mm<sup>2</sup>, 신도는 15~18%였다. 생성 필름의 구조 특성은 FT-IR과 SEM으로 조사 확인하였다.

**Abstract :** To improve the mechanical properties of conductive polypyrrole film and to maintain its high electric conductivity, polypyrrole composite film with hostpolymer has been prepared by electrochemical method. The composite film was prepared in aqueous and nonaqueous systems with PVC (polyvinyl chloride) and PVA(polyvinyl alcohol) for hostpolymer. As a result of these electrochemical synthesis in  $H_2O + PVA + TSA$  (p-toluene sulfonic acid) + pyrrole system, we obtained conductive film of which mechanical properties were more excellent than that of the conductive film obtained in other systems. The conductivity of these films was about 50~70 S/cm, and tensile strength was 45~50 N/mm<sup>2</sup>, and elongation at break was 15~18%. The characteristics of the film structure were examined and confirmed with FT-IR and SEM.

#### 서 론

근래에 들어서 전도성 고분자의 연구가<sup>1~3</sup> 급격히 증가 되었으며 일본에서는 전도성 고분자를 이용한 2차전지의 실용화도 보고 되고있는 실정이다. 그런

데 대부분의 전도성 고분자는 역학적 물성이 취약하여 잘부서지며 공기 중에서의 산화 안정성이 좋지 못하고 또한 가공성이 좋지 못한점 등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점 중에서 역학적 물성의 취약함을 보완, 개선시키기 위하여 역학적 물성이

우수한 고분자와의 복합화 방법이 많이 연구되었다.<sup>4~9</sup>

그예로서 Diaz<sup>4</sup>는 PVC를 host polymer로 미리 전극에 코팅시킨 뒤 AN(acetonitrile)계에서 전극상에 pyrrole을 전해중합하여 물성이 개선된 유연성이 있는 전도성 polypyrrole 필름을 얻었다고 보고하였다. 복합체를 구성하는 방법에는 2가지 방법이 보고되고 있다.<sup>6~9</sup> 첫번째 방법은 전해질을 충분히 투과시킬 수 있는 다공성의 host polymer로 전극을 미리 피복시킨 후 이 피복 전극을 사용하여 전해 중합하는 2단계법으로 이때는 host polymer 막과 전극의 계면에서 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.<sup>6~8</sup> 두번째 방법은 모노머와 host polymer를 함유하는 전해질 용액에서 중합하는 1단계법으로서 이는 전해 중합체와 용액중의 host polymer가 동시에 복합화되어 전도성 필름이 생성된다. 대부분 복합체에 대한 실험은 2단계법으로 행한 것이 많으며 이 경우도 host polymer가 몇가지 계에 국한되어 있다. 1단계법으로 보고된 바로는 대부분 host polymer가 고분자 음이온으로 도핑되기 때문에 낮은 전도도를 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>9</sup>

대부분의 경우 전도성 고분자의 전해합성은 친핵성이 약한 비프로톤성 용매 중에서 4차 암모늄염을 지지전해질로 하였을 때 양호한 상태의 필름을 얻을 수 있다. 그러나 친핵성이 강한 DMSO(dimethyl sulfoxide), DMF(dimethyl formamide) 등과 같은 비프로톤성 용매나 친핵성이 강한 프로톤성 용매인 물 중에서는 지지전해질로 4차 알킬암모늄염을 사용할 때 중합시 생성되는 pyrrole 라디칼이 친핵성 용매에 공격을 받아 불안정하게 되어 반응이 초기에 끝나거나 진행한다 하여도 분자사슬이 긴 고분자를 만들지 못하여 분말형태나 전도성이 낮은 필름이 생성되는 것으로 보고되고 있다.<sup>10</sup> 이러한 친핵성이 강한 용매 중이거나 수용액 중에서 polypyrrole을 전해 중합할 시에는 친핵성을 감소시키면 polypyrrole의 합성이 가능하다고 제시되어 있으나<sup>9</sup> 아직 만족스러운 결과가 얻어지지 않고 있다. 특히 Lindsey<sup>11</sup> 등은 지지전해질로 황산구리를 사용한 수용액계에서 2단

계법으로 PVA와 polypyrrole의 복합체를 만들어 역학적 특성인 신도를 높은 필름을 얻었으나 너무 낮은 전도도값(0.1~10 S/cm)을 나타내었다.

본연구에서도 전해중합이 어렵다고 알려진 수용액계에서 용매의 친핵성을 감소시키며 지지전해질의 역할과 음이온 도핑제로도 이용 가능한 TSA(p-toluenesulfonic acid)를 선택하여 PVA와 복합체를 만들어본 결과 역학적 특성인 신도가 현저하게 증가하는 매우 우수한 polypyrrole 필름을 중합할 수 있었다. 또한 이상과 같이 만들어진 필름과 기존의 AN 계에 4차 암모늄 지지전해질을 사용하여 중합한 필름과도 비교 검토하였으므로 이에 보고한다.

## 실험장치 및 시약

전기화학적 실험장치로는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PARC, Model 173), Digital coulometer(EG&G PARC, Model 179), Universal programmer(EG&G PARC, Model 175)를 연결해서 사용하였으며 X-Y recorder에 연결하여 기록하였다. 전해용기는 one compartment cell을 사용하였다. 작업전극은 백금판 전극( $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ )과 백금disk 전극( $0.385 \text{ cm}^2$ )을 사용하였고, 상대전극은 백금망 전극을 사용하였다. 기준전극은 비수용액계에서는  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  전극, 수용액계에서는 포화 칼로멜 전극(SCE)을 Luggin 모세관 형태로 제작하여 사용하였다. 전해에 사용되는 모든 용액은 전해하기 전에 용존산소를 제거하기 위하여 10분간 아르곤 가스를 통과시켰다. 특별히 명시된 경우를 제외하고는 20°C에서 실험하였으며, 전해용액 조건은 pyrrole(0.15M), 지지전해질(0.2M)이었으며 1단계법 및 2단계법 공히 host polymer는 용매 100ml에 1g이 포함된 용액을 사용하였다. 생성된 필름의 처리는 필름에 남아있는 전해질을 제거하기 위하여 soxhlet 장치에서 AN용매로 1시간 이상 세척하였으며 60°C의 진공 건조기에서 30분 동안 건조시켰다. 생성필름의 전도도는 4-probe법으로 자체제작한 전도도 측정장치를 사용하였으며 이의 측정은 전극쪽 면을 측정하였다. 필름의 두께는

microgauge로 측정하였으며, 인장강도와 신도 등의 역학적 물성은 Instron형 인장 시험기로 측정하였다. 필름의 구조분석은 FT-IR과 SEM을 이용하였다. 전해질인 TSA(p-toluenesulfonic acid), TEApOTs (tetraethylammonium p-toluenesulfonate), TEABF<sub>4</sub> (tetraethylammonium tetrafluoroborate) 등과 모노머인 pyrrole 그리고 용매인 AN 등은 특급시약을 그대로 사용하였다. Host polymer로 사용한 PVC는 가소제가 포함되지 않은 상태로 중합도 1100, PVA는 중합도 1500, 검화도 99mol%인 특급시약을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

일반적으로 AN계에서 4차알킬암모늄염을 사용하여 중합한 polypyrrole 필름은 전도도는 높고 역학적 물성인 인장강도는 순간적으로는 높으나 신도가 거의 없어 쉽게 파열된다는 점이 최대 결점으로 되어 있다. 이러한 결점을 보완하고 유연성과 가공성을 좋게 하기 위하여 여러가지 전해조건을 바꿔가며 전도성 필름을 중합하고 그들의 물성을 검토하였다. 우선 AN계에서 지지전해질과 pyrrole만을 넣어 전해하여 만든 polypyrrole과 동일한 전해질을 사용하여 2단계법으로 PVA 및 PVC를 각각 전극에 코팅하여 전해 중합한 polypyrrole 복합체 필름의 물리적 특성을 검토하였으며 그결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 모든 물성 측정용 시료는 전류밀도 2mA/cm<sup>2</sup>, 전기량 20C으로 정전류 전해 중합한 필름이며 두께는 약 25~50 µm였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 AN계에서 지지전해질로 TEABF<sub>4</sub>을 사용하였을 때에는 전도도가 매우 양호하고 전류효율이 좋아 두께도 두껍게 입혀지나 필름자체가 매우 취약하여 쉽게 부서져서 인장강도 및 신도의 측정을 할 수 없었다. 반면 지지전해질로 TEApOTs를 사용한 경우의 전도도는 약간 TEABF<sub>4</sub>보다 떨어지나 기계적 강도가 증가한 필름이 얻어졌다. 이러한 결과는 Asahara 등의 결과와 일치하였다.<sup>12</sup>

한편 host polymer인 PVC 및 PVA를 백금전극에 미리 코팅하여 TEApOTs 지지전해질 용액에서 복합체를 만든 2단계법에서는 전도도 및 인장강도는 감소하나 신도의 현저한 증가를 보였으며 PVA를 host polymer로 사용할 때가 PVC를 host polymer로 사용했을 때보다 더 좋은 전도도와 역학적 물성을 나타내었다.

한편 수용액계 전해액에 host polymer인 PVA가 들어있는 용액 중에서 전해중합을 행한 1단계법과, host polymer인 PVA를 전극에 코팅하고 이 전극을 전해액 중에서 전해중합시키는 2단계법과, 1단계법과 2단계법을 혼합시킨 혼합법으로 만든 전도성 복합체 필름들의 물성을 비교하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 필름 중에 함유된 host polymer의 양이 물성 등에 미칠 것이 예상되므로 혼합법에서 host polymer를 전극에 코팅시키는 횟수를 변화시켜 중합된 전도성 필름의 물성도 측정하였다. 이결과도 아울러 Table 2에 나타내었다.

Table 2는 수용액계에서 host polymer로 PVA를 사용한 결과이므로 이결과를 AN계에서의 결과인

**Table 1.** Physical Properties of Conductive Films Prepared in the Nonaqueous Systems

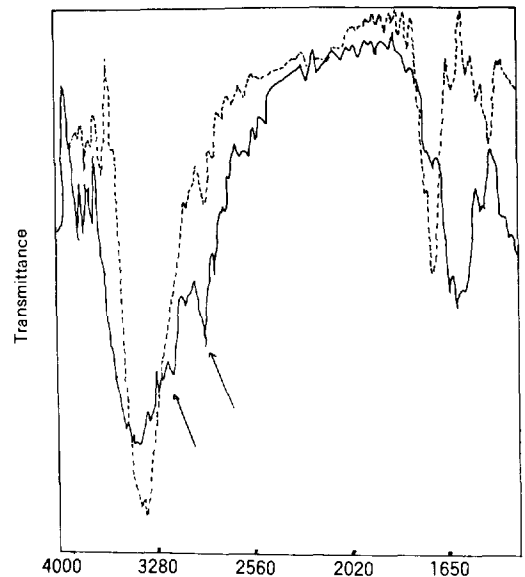
| System No. | Composition            | Conductivity (S/cm) | Thickness (µm) | Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> ) | Elongation (%)       |
|------------|------------------------|---------------------|----------------|---------------------------------------|----------------------|
| 1          | AN+TEABF <sub>4</sub>  | 80.5                | 40             | Brittle not measured                  | Brittle not measured |
| 2          | AN+TEApOTs             | 50.0                | 25             | 56                                    | 8.0                  |
| 3          | AN+TEApOTs+PVC coating | 29.6                | 30             | 38                                    | 12.0                 |
| 4          | AN+TEApOTs+PVA coating | 48.0                | 28             | 43                                    | 13.2                 |

**Table 2.** Physical Properties of Conductive Films Prepared in the Aqueous Systems

| System No. | Composition                                | Conductivity (S/cm) | Thickness ( $\mu\text{m}$ ) | Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> ) | Elongation (%) |
|------------|--------------------------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 1          | H <sub>2</sub> O+PVA+TSA+Py                | 60.0                | 30                          | 48                                    | 14.8           |
| 2          | H <sub>2</sub> O+TSA+Py+PVA coating 1 time | 65.0                | 32                          | 47                                    | 17.6           |
| 3          | PVA coating 1 time+No. 1                   | 71.5                | 35                          | 50                                    | 18.0           |
| 4          | PVA coating 2 times+No. 1                  | 62.5                | 40                          | 48                                    | 17.2           |
| 5          | PVA coating 3 times+No. 1                  | 48.0                | 40                          | 45                                    | 16.0           |

Table 1중 host polymer로 PVA를 사용한 No.4의 결과와 비교하여 보았다 즉 Table의 수용액계에서 전해중합한 복합체 필름쪽이 Table 1 No.4인 비수용액계 AN 용매 중에서 PVA 코팅 전극을 사용하여 전해중합한 복합체 필름 보다 더 좋은 물성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 PVA가 포함된 전해질 용액 중에서 미리 PVA가 코팅된 전극을 사용하여 전도성 복합체 필름을 전해 중합하였을 때 PVA의 코팅 횟수에 따른 물성변화를 관찰해 보면 코팅 1회일 때에 가장 좋은 전도도와 물성을 나타내었다. 코팅 횟수가 증가함에 따라 전도도는 감소하는 경향을 나타내었고 인장강도는( $\sigma_B$ )도 감소하였으나 신도 ( $\epsilon_B$ )는 15~20% 사이의 비교적 일정한 범위의 값을 나타내었다. 이는 코팅 횟수가 증가함에 따라 전해액 침투가 어려워지기 때문에 생성 필름의 전체적인 물성이 host polymer에 의해 지배되어지기 때문이라 생각된다. Diaz<sup>4</sup>는 PVC로 복합화한 전도성 필름의 경우 전도도 5~50 S/cm,  $\sigma_B=7.62$  N/mm<sup>2</sup>,  $\epsilon_B=21\%$ 로 우수한 전도성 피막을 얻었다고 보고하였는데 복합체의 계는 다르나 본 실험의 H<sub>2</sub>O+PVA 계에서 얻은 전도성 복합체 필름들은 대략 전도도 50~70 S/cm,  $\sigma_B=40\sim60$  N/mm<sup>2</sup>,  $\epsilon_B=15\sim20\%$  사이의 값을 가지는 매우 우수한 필름을 얻었다.

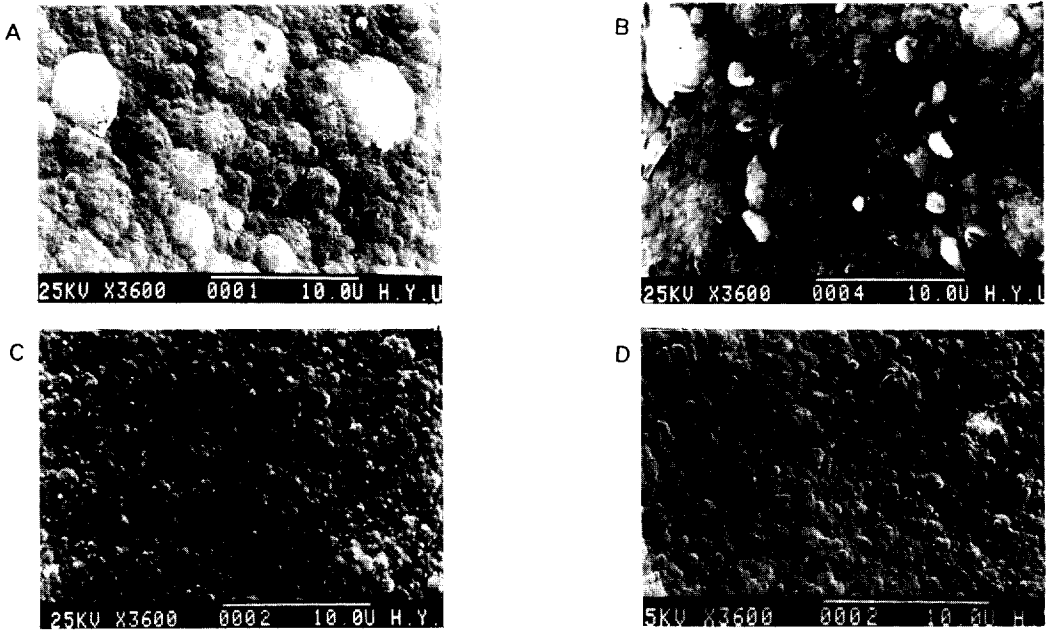
H<sub>2</sub>O+PVA 계에서 1단계법으로 얻어진 필름이 과연 복합화되어 있는지의 여부를 확인하기 위해 IR 분석을 하였으며 그 결과를 Fig.1에 표시하였다. polypyrrole의 특성 피크 외에 약 2800cm<sup>-1</sup>에서 PVA의 CH-aliphatic 피크와 약 3200 cm<sup>-1</sup>에서 -OH의 수소결



**Fig. 1.** IR spectra of polypyrrole and polypyrrole-PVA composite : --- , H<sub>2</sub>O+TSA+Py system; — , H<sub>2</sub>O+TSA+PVA+Py system.

합 피크를 확인하였다. 이 결과로부터 polypyrrole의 PVA와 복합화되어 있다는 것을 확인하였다.

AN계와 수용액계에서 석출된 필름의 표면 상태를 비교하기 위하여 제작된 polypyrrole 필름의 전해질 용액쪽 표면을 SEM으로 관찰하였으며 그결과를 Photo. 1에 나타내었다. 우선 Photo. 1을 관찰해보면 AN+TEApOTs계에서 석출한 Photo. 1중 A인 polypyrrole 필름은 균일하게 코팅은 되어있으나 코팅입자가 매우 크게 분포되어 있다. 또한 이계에

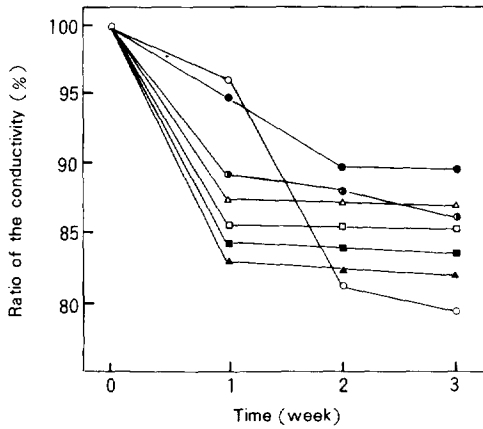


**Photo. 1.** Scanning electron micrograph of polypyrrole and polypyrrole / PVA composite film facing the electrolyte : (A) AN+TEApOTs+Py, (B) AN+TEApOTs+PVAc coating+Py, (C) H<sub>2</sub>O+TSA+PVA+Py, (D) H<sub>2</sub>O+TSA+PVA+PVAc coating+Py.

PVA 박막을 1차 코팅시킨 2단계법으로 얻은 Photo. 1 중 B는 polypyrrole이 불균일하게 분포되어 있으며 매우 엉성한 표면상태를 나타내었다. 이에 반해 H<sub>2</sub>O+PVA+TSA계인 1단계법과 PVA를 1차 코팅시킨 전극을 사용하여 H<sub>2</sub>O+PVA+TSA계에서 혼합법으로 전해 중합한 polypyrrole의 표면상태인 Photo. 1 중 C 및 D를 보면 AN계 보다 훨씬 코팅입자의 크기가 작고 표면이 매우 치밀함을 나타내었다. 전극 쪽면도 똑같이 관찰하였으나 전해질쪽 면과 같은 경향을 나타냈으므로 여기에는 표시하지 않았다. 표면 사진만으로 내부의 구조까지 추정하기는 어려우나 Diaz의 보고에 의하면<sup>10</sup>, 표면상태와 전도도와와의 연관성을 설명한 것 중에서 전도도가 좋고 표면상태가 치밀하면 내부도 치밀하다고 보고되어 있음을 감안한다면 본 실험인 수용액계에서 PVA를 host polymer로 한 1단계법 또는 혼합법에서 얻어진 치밀한 표면상태를 가진 필름은 내부구조도 치밀한 구조를

갖을 것이 예상됨으로 고분자 사슬간의 hopping 전도가 용이하게 되어 우수한 전도성을 가지는 반면에 공기침투도 어려워져서 공기중의 산화안정성도 좋아질 것이라 예측할 수 있다. 그러므로 공기 중에 있어 복합체 필름의 산화안정성에 대해서도 검토하였다.

일반적으로 polypyrrole은 공기 중의 산화안정성이 불량하다고 알려져 있다. 그래서 본 실험방법으로 얻어진 전도성 복합체 필름의 공기 중 산화안정성을 알아보기 위해 시간에 따르는 전도도의 감소를 측정하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. 필름제조시의 전도도에 대하여 일정시간 동안 공기중에 방치한 뒤 전도도를 백분율(%)로 나타냈을 때 대부분의 시료들은 일주 이후에 초기전도도의 약 80~90%를 유지하며 안정된 전도도를 나타냈다. 그런데 AN+TEApOTs+Py+PVA 코팅계인 2단계법으로 제조한 복합체 필름은 1주후에도 계속적으로 전도도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 SEM에서 확인한 것

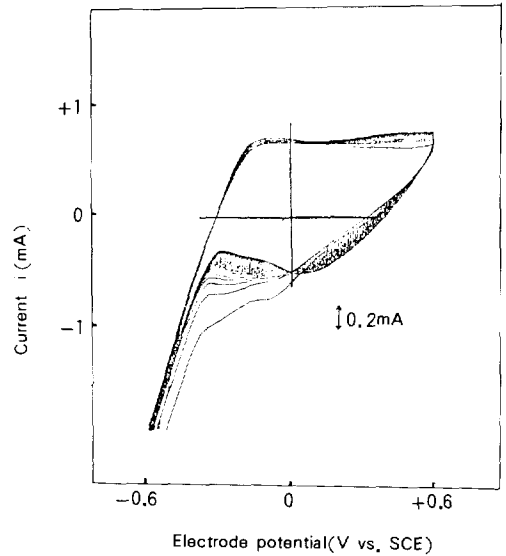


**Fig. 2.** Conductivity change with time : (●) AN+TEApOTs+Py, (○) AN+TEApOTs+PVAcoating+Py, (□) H<sub>2</sub>O+TSA+PVA+Py, (△) H<sub>2</sub>O+TSA+PVA coating number+Py, (●) PVA coating number 1+No. 3, (■) PVA coating number 2+No. 3, (▲) PVA coating number 3+No. 3.

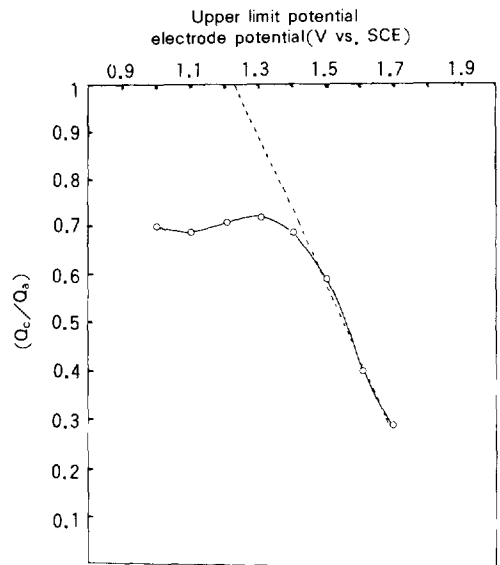
과 같이 표면상태가 매우 영성하기 때문에 공기가 필름 내부로 쉽게 침투하게 되어 산화안정성이 낮아질 것이라고 예측한 것과 일치한다.

백금전극 상에서 만들어진 polypyrrole에 대하여 cyclic voltammogram을 그렸으며 그결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1단계법으로 제조한 30  $\mu$ m의 두께인 PVA/polypyrrole 복합체 필름을 전극으로 하여 H<sub>2</sub>O+TSA (0.2M) 전해액에서 -0.6~+0.6V(vs. SCE) 구간을 50 cycle 이상 전위주사를 행하여도 안정한 형태를 유지하는 cyclic voltammogram을 얻었다. 이로서 안정한 전극재료도 사용할 수 있는 전도성 필름임을 알 수 있었다.

백금전극 상에서 H<sub>2</sub>O+PVA+TSA+Py 계인 1단계법으로 만들어진 치밀한 전도성 필름의 분해전위를 알기 위하여 환원전위에서 산화전위까지의 전위를 cycle (scan rate 50 mV/sec)시키면서 산화전류량 (Q<sub>a</sub>)에 대한 환원전류량 (Q<sub>c</sub>)의 비 (Q<sub>c</sub>/Q<sub>a</sub>)를 구하고 산화전위를 100mV씩 (+) 전위 쪽으로 증가시키면서 plot하였다. 이결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 얻어진 곡선에 접선을 그어 직선 부근을 Q<sub>c</sub>/Q<sub>a</sub>=1인 점까지 외삽하였을 때를 필름의 분해전



**Fig. 3.** Cyclic voltammogram of polypyrrole (prepared in H<sub>2</sub>O+PVA+TSA+Py (0.15M) system, 0.15 C/cm, +0.9 V vs SCE) in 0.2 M TSA+H<sub>2</sub>O, -0.6~+0.6 V vs SCE, scan rate, 50mV/sec; number of cycle, 50 cycle.



**Fig. 4.** Degradation curves with determination of the degradation potential of polypyrrole. cycle from -0.3 V vs. SCE (polymerized in H<sub>2</sub>O+PVA+TSA+Py system).

위로 잡았다. 이결과로부터 분해전위는 +1.2V(vs. SCE)가 얻어졌으며 본 실험으로 제조된 polypyrrole 복합체인 전도성 필름은 +1.2V 전위 보다 negative 전위에서는 안정한 전극재료로 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 이 분해전위 결과는 pyrrole의 cyclic voltammogram으로부터 얻어진 결과와 잘 일치하였다.

## 결 론

전해 중합으로 전도성 polypyrrole 필름을 제조함에 있어 일반적으로 비친핵성 용매인 AN 계에서는 제조 용이하나 친핵성이 강한 수용액계에서는 제조하기 어렵다고 알려져 있다. 이 수용액계에 TSA 등의 산을 첨가하여 친핵성을 감소시킴과 동시에 host polymer로 복합화시켜 물성이 양호한 전도성 polypyrrole 복합체 필름을 얻었으며 이를 AN계 필름과 비교 검토하였다. AN계에서 제조되는 복합체에 있어서는 host polymer로 PVC 보다는 PVA를 사용하였을 때 우수한 역학적 특성을 나타냈으며 전도도 역시 덜 감소하므로 PVA가 PVC 보다 더 좋은 host polymer임을 알 수 있었다. 수용액계에서 복합화된 필름이 AN계에서 복합화된 필름 보다 전도도 및 역학적 특성이 모두 우수하였으며 표면상태도 치밀하였다. 복합체 필름의 표면상태가 치밀하고 고르게 blend되어 있을수록 보다 우수한 전도도와 역학적 특성, 공기 중 산화안정성 등을 나타냄을 알 수 있었다.

Polypyrrole의 분해전위는 +1.2V (vs. SCE)였다. 그러므로 이 분해전위 보다 낮은 전위에서 전해 중합하면 양질의 안정한 필름을 얻을 수 있으며 한편 생성필름은 이 전위 보다 낮은 전위에서 안정하게 사용할 수 있음이 확인되었다.

## 참 고 문 헌

1. D. MacInnes, Jr., M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 317(1981).
2. N. Mermilliod and J. tanguy *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1073(1986).
3. A. Mohammadi, O. Inganas, and I. Lundstrom *J. Electrochem. Soc.*, 133, 947(1986).
4. Marco A De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon *J. Polym. Sci.* 23, 1687, (1985).
5. A. F. Diaz, and J. C. LaCroix, *High Polymers, Jpn.*, 36, 278(1987).
6. T. T. Wang, S. Tasaka, R. S. Hutton, and P. Y. Lu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1343(1985).
7. O. Niwa, and T. Tamamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 817(1984).
8. R. M. Penner, and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 310(1986).
9. N. Bates, M. Cross, R. Liness, and D. Wanton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 871(1985).
10. A. F. Diaz, and J. Bargon ; in "Handbook of Conducting Polymers" ed. by T. A. Skotheim, P. 87~90, Marcel Dekker, Inc., New York and Bassel, 1986.
11. S. E. Lidensey, and G. B. Street *Synth. Met.*, 10, 67(1985).
12. T. Asahara, M. Tobayama *J. Met. Fin. Soc. Jpn.*, 37, 738(1986).
13. G. S. Song, M. S. Theses, Dec., 1988, Hanyang Univ.